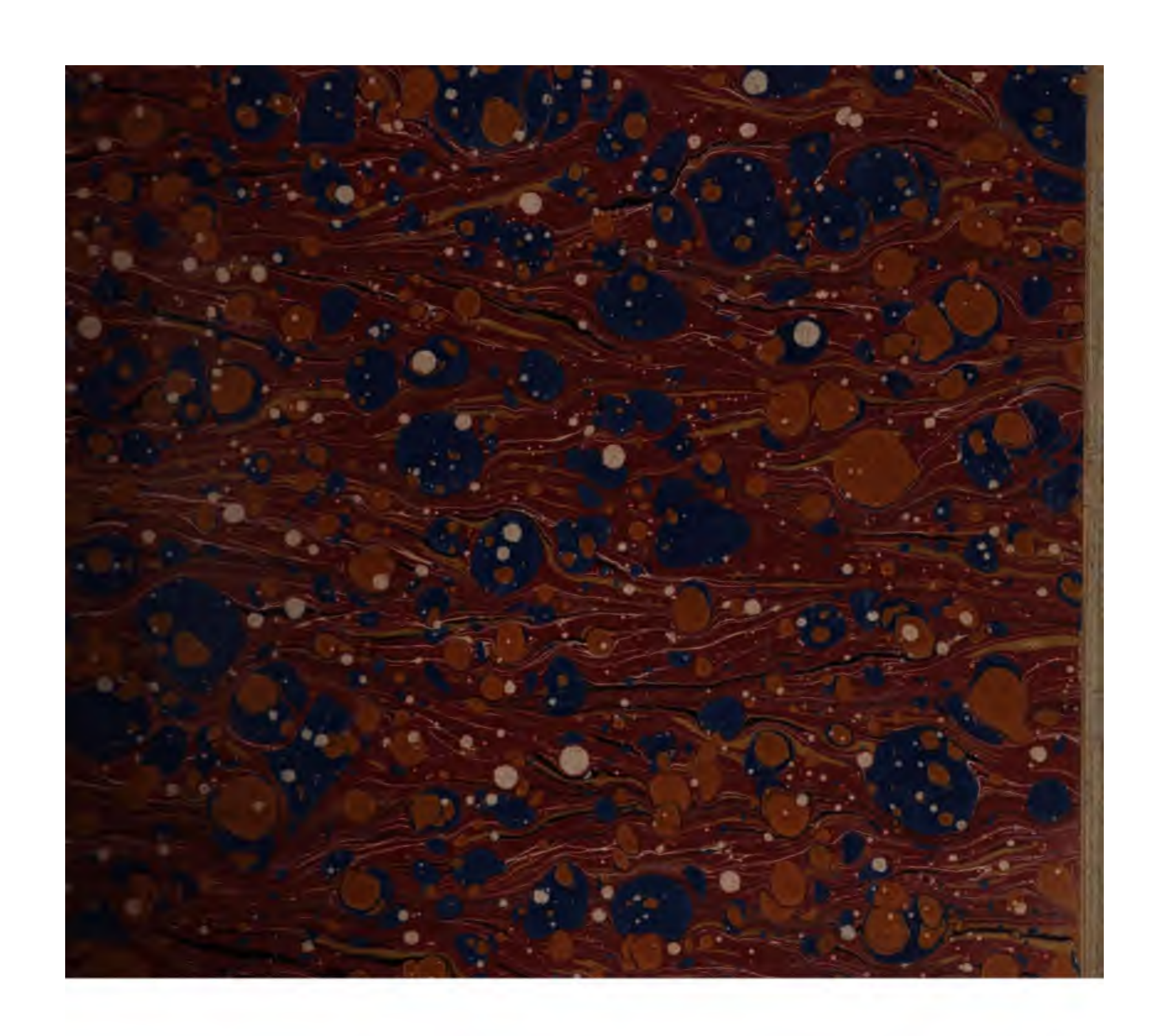

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0382 8832





HISTOIRE

DE LA CHIMIE

DU MÊME AUTEUR

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANALYSE CHIMIQUE DES SUBSTANCES COMMERCIALES, MINÉRALES ET ORGANIQUES. 1 vol. gr. in-8° d'environ 1,000 pages, avec figures dans le texte. . . . 20 fr.

AIDE-MÉMOIRE DU CHIMISTE. Chimie organique et chimie inorganique. — Documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, documents mathématiques. 1 volume in-18 relié en maroquin contenant environ 1.000 pages, avec figures dans le texte . . . . 15 fr.

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, ANALYTIQUE ET APPLIQUÉE. 4 volumes grand in-8° formant 2.200 pages, avec 800 figures dans le texte. . . . . 48 fr.

TRAITÉ DE MINÉRALOGIE APPLIQUÉE AUX ARTS, A L'INDUSTRIE, AU COMMERCE ET A L'AGRICULTURE. 1 volume grand in-8° de 900 pages, avec 470 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

HISTOIRE

DE

LA CHIMIE

PAR

RAOUL JAGNAUX

INGÉNIEUR,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA MAISON D'ÉDUCATION DE LA LÉGION D'HONNEUR

DE SAINT-DENIS

« *La Chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.* »

WURTZ.

TOME SECOND

1re PARTIE. — HISTOIRE DES MÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

2e PARTIE. — HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MÊME MAISON A LIÈGE, 7, RUE DES DOMINICAINS

—

1891

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE DES MÉTAUX

ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

HISTOIRE DE LA CHIMIE

CHAPITRE PREMIER

CLASSIFICATION DES MÉTAUX. — LES SELS.

MÉTAUX.

GÉNÉRALITÉS. — Les corps simples ont été divisés en deux groupes : les *métalloïdes* et les *métaux*. Cette classification des éléments est due à Berzélius. Cependant il n'y a pas de ligne de démarcation nettement tranchée entre les métalloïdes et les méfaux.

« Quoique tout le monde sache, dit Berzélius, ce qu'on entend par un *métal*, il n'est pas si aisé d'en donner une définition générale bien nette. Les propriétés que nous regarderons ici comme caractéristiques pour les métaux sont : un éclat particulier, appelé l'éclat métallique, accompagné de l'opacité et de la propriété de conduire l'électricité et la chaleur. Beaucoup d'entre eux sont ductiles, comme l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain ; d'autres sont cassants et peuvent être réduits en poudre, comme le bismuth et l'antimoine.

« Les métalloïdes sont, en général, dépourvus d'éclat métallique et ne conduisent que mal ou presque pas l'électricité et la chaleur. Plusieurs d'entre eux sont transparents, et quelques-uns peuvent, dans certaines circonstances, acquérir beaucoup d'éclat ; mais alors ils sont opaques, comme, par exemple, le charbon et l'iode.

« Cependant, les distinctions établies entre ces deux classes de corps sont imparfaites : plusieurs d'entre eux peuvent être rangés aussi bien dans l'une que dans l'autre. »

Le seul caractère décisif qu'on puisse invoquer pour maintenir cette division des corps simples en deux groupes, c'est l'existence des familles naturelles établie par Dumas.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

Les alchimistes avaient divisé les métaux en deux classes : les *métaux parfaits* et les *demi-métaux*, en se basant sur leur ductilité. Les métaux parfaits étaient l'or et l'argent; les métaux imparfaits, le cuivre, le fer, le plomb, l'étain et le mercure.

« Une autre idée, moins raisonnable sans doute, dit Fourcroy, avait fait créer cette expression de demi-métaux : les alchimistes pensaient que tous les métaux n'étaient que des ébauches de l'or, regardé comme le plus parfait : que, par un travail souterrain de la nature, inimitable par l'art, ils pouvaient, en se perfectionnant et se mûrissant, devenir de l'or, et que tous n'étaient que des passages successifs d'un état moins parfait à un état de plus en plus parfait, jusqu'à l'aurification. Or, comme la ductilité est un des caractères les plus prononcés de l'or, et que les métaux proprement dits s'en rapprochent plus ou moins par ce caractère même, ceux qui n'en jouissaient point leur paraissaient être comme les premiers essais de la nature, comme des embryons ou des germes métalliques non encore développés : de là l'expression de demi-métaux, pour désigner les corps qui n'avaient encore éprouvé, pour ainsi dire, qu'une demi-métallisation. »

Les métaux connus des alchimistes étaient au nombre de sept ; chacun d'eux était consacré à un astre ou à une planète. « Les astrologues, dit Lemery, ont prétendu qu'il y avait une si grande affinité, et tant de correspondance entre les sept métaux et les sept planètes, que rien ne se passait dans les uns, que les autres n'y prissent part ; ils ont cru que cette correspondance se faisait par le moyen d'une infinité de petits corps qui partent de la planète et du métal, et ils supposent que ces corpuscules qui sortent de l'une et de l'autre, sont figurés de sorte qu'ils peuvent bien entrer dans les pores de la planète et du métal qui la représente, mais qu'ils ne pourraient pas s'introduire ailleurs, à cause de la figure des pores qui ne se trouve pas disposée à les recevoir ; ou bien s'ils s'introduisent dans quelque autre matière que dans les planètes ou dans le métal, ils n'y peuvent pas s'y arrêter ni s'y fixer pour servir à la nourriture de la chose ; car ils prétendent que le métal est nourri et perfectionné par l'influence qui lui vient de la planète, et que la planète reçoit fort précieusement ce qui sort du métal.

« Pour ces raisons, ils ont donné aux sept métaux le nom des sept planètes qui les gouvernent chacune en leur particulier, et ils ont appelé l'or *Soleil*, l'argent *Lune*, le fer *Mars*, le vif-argent *Mercure*, l'étain *Jupiter*, le cuivre *Vénus*, et le plomb *Saturne*.

« Ils ont voulu aussi que ces planètes eussent leurs jours choisis pour verser leurs influences sur notre hémisphère ; ainsi ils ont assuré que si l'on travaillait le lundi sur l'argent, le mardi sur le fer, et ainsi des autres, on réussirait bien mieux dans ce qu'on aurait dessein de faire. »

Cette classification légèrement modifiée subsista jusqu'à la fin du XVIII[e] siècle. Voici, en effet, comment Macquer divise les métaux. « Celles d'entre les matières métalliques qui, lorsqu'elles sont frappées avec le marteau, ou fortement pressées, s'étendent, s'allongent et s'applatissent au lieu de se briser (propriété qui s'appelle *ductilité* ou *malléabilité*), et qui, outre cela, restent fixes au feu le plus long et le plus violent, sans éprouver aucune diminution de poids, ni aucune autre altération sensible, se nomment *métaux parfaits*. Ces métaux parfaits sont au nombre de trois ; savoir, l'*or*, l'*argent* et le *platine*.

« Les matières métalliques qui sont ductiles, et fixes au feu jusqu'à un certain point, mais qui se détruisent par son action avec le concours de l'air, c'est-à-dire qui se changent en une terre privée de toutes les propriétés caractéristiques des métaux, s'appellent *métaux imparfaits* ; on en connaît quatre de cette espèce, qui sont le *cuivre*, le *fer*, l'*étain* et le *plomb*.

« Celles des substances métalliques qui, de même que les métaux imparfaits, perdent leurs propriétés métalliques par l'action du feu, mais qui de plus manquent absolument de ductilité et de fixité, sont distingués des autres par le nom de *demi-métaux*. Il y en a cinq dans cette classe, qui sont le régule d'antimoine, le bismuth, le zinc, le régule de cobalt et le régule d'arsenic.

« Enfin le mercure, qui a bien toutes les propriétés générales des métaux, fait à lui seul une classe à part, parce qu'il tient des métaux parfaits par sa pureté et sa pesanteur, et des demi-métaux par sa volatilité. »

Classification de Fourcroy. — Fourcroy, dans son *Système des connaissances chimiques*, partage les métaux en cinq classes :

« Dans la première classe sont compris les métaux fragiles et acidifiables, ou qui sont susceptibles de prendre le caractère d'acides par la combinaison d'une plus ou moins grande proportion d'oxygène. Il y a quatre espèces dans cette classe ; savoir :

L'arsenic	Le molybdène
Le tungstène	Le chrome

« La seconde classe renferme les métaux fragiles comme les premiers, mais non acidifiables comme eux. Ceux-ci restent toujours à l'état d'oxydes, quelle que soit la quantité d'oxygène qu'ils contiennent. Cette classe contient huit espèces, savoir :

Le titane	Le manganèse
L'urane	Le bismuth
Le cobalt	L'antimoine
Le nickel	Le tellure

« A la troisième classe appartiennent des métaux simplement oxydables comme ceux de la seconde, mais qui en diffèrent par un commencement de ductilité. Deux métaux seulement composent cette troisième division, le mercure et le zinc : le premier, congelé ou solidifié à une température de 32 degrés au-dessous de zéro du thermomètre Réaumur, peut être aplati par la percussion.

« Les métaux de ces trois premières classes étaient autrefois nommés demi-métaux.

« Je place dans la quatrième classe les métaux bien ductiles, et différents, sous ce rapport, de ceux de la précédente, qui ne le sont que peu, mais facilement oxydables, et éloignés par là de ceux de la suivante. On compte dans cette classe quatre substances métalliques :

L'étain	Le fer
Le plomb	Le cuivre

« Ces quatre métaux formaient autrefois la série des *métaux imparfaits*.

« Enfin la cinquième classe comprend les métaux très ductiles, et si difficilement oxydables ou altérables, qu'on les désignait, il y a peu d'années encore, par l'expression de *métaux parfaits*, en y admettant l'ensemble le plus complet de toutes les propriétés métalliques. Les trois espèces qui forment cette classe sont :

L'argent	Le platine
L'or	

Classification de Thénard. — Thénard, dans son *Traité de Chimie* paru en 1813, adopta pour les métaux une classification artificielle basée sur leur affinité pour l'oxygène. Cette affinité peut se déterminer d'après trois caractères :

1° Par l'action de l'oxygène sur les métaux ;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxydes ;

3° Par les aptitudes diverses des métaux à décomposer l'eau pour se transformer en oxydes.

Il rangea ainsi les métaux en six sections :

1re *Section.* — Métaux s'oxydant facilement, décomposant l'eau à la température ordinaire, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur ; ce sont :

Potassium	Lithium	Strontium
Sodium	Baryum	Calcium

Ces métaux donnent des bases énergiques, connues sous le nom d'alcalis ou de terres alcalines.

2e *Section.* — Métaux n'absorbant l'oxygène qu'à une température très élevée, ne décomposant l'eau que vers 100°, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur ; ce sont :

Magnésium	Aluminium	Manganèse	Métaux rares

3e *Section.* — Métaux n'absorbant l'oxygène qu'à une température élevée, décomposant l'eau au rouge, ou à la température ordinaire en présence des acides, et dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur, mais réductibles par l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone ; ce sont :

Fer	Cadmium	Cobalt	Vanadium
Nickel	Chrome	Zinc	

4e *Section.* — Métaux ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire en présence des acides, mais la décomposant au rouge ; comme ils ont une grande tendance à former des acides, ils décomposent l'eau en présence des bases énergiques ; ce sont :

Tungstène	Osmium	Titane	Niobium
Molybdène	Tantale	Etain	

5e *Section.* — Métaux décomposant la vapeur aqueuse à une température élevée, dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur, mais réductibles en présence de l'hydrogène et du charbon ; ce sont :

Cuivre	Plomb	Bismuth

6e *Section.* — Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur. Ces métaux, appelés *nobles*, sont :

Mercure	Rhodium	Palladium	Platine
Argent	Iridium	Ruthénium	Or

La classification de Thénard, imparfaite au point de vue théorique, a cependant l'avantage de réunir dans un même groupe les métaux d'après leurs propriétés les plus importantes pour les applications pratiques.

Classification de Berzélius. — Berzélius, développant la théorie électro-chimique de Davy, admit que les corps simples contenaient deux pôles où sont accumulées des quantités inégales d'électricité négative et positive. La combinaison résulte de l'union des corps par leurs pôles opposés. En admettant cette hypothèse, il était naturel de classer les éléments d'après leurs propriétés électro-chimiques. Il partagea donc les éléments en corps électro-positifs et en corps électro-négatifs.

« En établissant cette division, dit-il, il est bon d'ajouter que plusieurs corps simples, quoique doués de polarité électro-chimique, manifestent cette polarité à un si faible degré, qu'ils deviennent négatifs par rapport aux corps dont l'électricité positive est mieux déterminée, et positifs relativement à des corps dont les propriétés négatives sont plus prononcées, sans qu'on puisse décider dans quelle classe on doive les ranger. Par cette raison nous avons trouvé convenable, dans la classification des corps simples, de partir, non pas de leurs rapports électriques à l'état libre, mais des rapports électriques qu'ils montrent en combinaison avec le corps simple le plus électro négatif, l'*oxygène.* Nous rangerons donc dans la classe des corps *électro-positifs* tous les corps simples qui forment avec l'oxygène une combinaison électro-positive bien prononcée, dussent-ils d'ailleurs avec plus d'oxygène produire des combinaisons électro-négatives ; et de même nous compterons au nombre des corps *électro-négatifs*, les corps simples qui ne produisent aucune combinaison électro-positive avec l'oxygène, ou qui ne donnent que des combinaisons qu'on pourrait regarder aussi bien comme négatives que positives.

« Il s'en suit que notre division est principalement fondée sur les rapports élec-

triques des combinaisons oxygénées. Ces rapports coïncident en général avec ceux des corps simples, mais non sans quelques exceptions.

« Nous allons maintenant nommer les corps simples dans l'ordre dans lequel ils se suivent, d'après le principe qui vient d'être exposé ; nous commencerons par le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, pour finir au potassium. Dans cette série l'hydrogène forme la limite qui sépare les corps électro-négatifs des corps électro-positifs :

— E Oxygène
Soufre
Sélénium
Azote
Fluor
Chlore
Brome
Iode
Phosphore
Arsenic
Chrome
Vanadium
Molybdène
Tungstène
Bore
Carbone
Antimoine
Tellure
Tantale
Titane
Silicium
Hydrogène
Or
Osmium
Iridium
Platine
Rhodium
Palladium
Mercure
Argent
Cuivre
Bismuth
Etain
Plomb
Cadmium
Cobalt
Nickel
Fer
Zinc
Manganèse
Urane
Cérium
Thorium
Zirconium
Aluminium
Didyme
Lanthane
Yttrium
Glucium
Magnésium
Calcium
Strontium
Baryum
Lithium
Sodium
+ E Potassium

Classification d'Ampère. — Ampère essaya, en 1816, de ranger les corps en tenant compte de l'ensemble de leurs propriétés.

Il divisa les éléments en trois classes.

1° Les *gazolytes*, dont le caractère distinctif est de former des combinaison gazeuses sous la pression normale ;

2° Les *leucolytes* (de λευκος, blanc), qui ne sont pas susceptibles de donner des gaz permanents, fusibles au-dessous de 25° du pyromètre de Wedgwood et ne donnant en se dissolvant dans les acides sans couleur que des dissolutions incolores.

3° Les *chroïcolytes* (χρωῖχος, coloré), qui ne donnent pas non plus de combinaisons gazeuses, et fondent au-dessus de 25 degrés du pyromètre de Wedgwood; leurs sels sont généralement colorés.

Chacune de ces classes est divisée en cinq familles.

Les *gazolytes* forment les familles suivantes :

1° *Borides*. — Corps qui forment avec le fluor des gaz permanents acides : Bore et silicium.

2° *Anthracides*. — Corps qui se combinent avec un des éléments de l'air, lorsqu'on les y expose à une température suffisante, et qui forment avec l'autre des gaz permanents : Carbone et hydrogène.

3° *Thionides*. — Corps susceptibles de s'unir aux deux corps simples du genre précédent, et de former avec eux des composés gazeux ou très volatils : Soufre, azote, oxygène.

4° *Chlorides*. — Corps inaltérable à l'air, à quelque température qu'on les y expose, formant avec l'hydrogène des composés acides, gazeux ou très volatils : Chlore, fluor, iode.

5° *Arsénides*. — Corps qui s'oxydent à l'air quand on les y expose à une température suffisante, qui forment avec l'oxygène des composés solides et des gaz permanents avec l'hydrogène : Arsenic, phosphore, tellure.

Les *leucolytes* forment les familles suivantes :

1° *Cassitérides*. — Corps dont les combinaisons avee l'oxygène sont décomposés par le carbone, et ne peuvent l'être par l'iode : Etain, antimoine, zinc.

2° *Argyrides*. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposés par l'iode et par l'hydrogène : Argent, bismuth, mercure, plomb.

3° *Téphralides* (de τέφρα, cendre, et de ἄγς, sel). — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène sont décomposés par l'iode et non par l'hydrogène : Sodium et potassium.

4° *Calcides*. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposées ni par le carbone, ni par l'iode; mais qui le sont par le chlore : Calcium, baryum, strontium, magnésium.

5° *Zirconides*. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène ne sont décomposés ni par le chlore, ni par l'iode, ni par le carbone : Zirconium, glucynium, yttrium, aluminium.

Les *chroïcolytes* forment les classes suivantes :

1° *Cérides*. — Corps dont les protoxydes forment avec les acides incolores des dissolutions sans couleur, et les oxydes supérieurs des dissolutions colorées ; dont les peroxydes donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique liquide : Cérium, manganèse.

2° *Sidérides*. — Corps dont les combinaisons avec l'oxygène se dissolvent dans

les acides à l'état de pureté, et ne forment avec eux que des dissolutions colorées, pourvu qu'elles soient assez concentrées ; dont les peroxydes ne présentent point les propriétés des acides : Fer, cuivre, nickel, cobalt, urane.

3o *Chrysides.*— Seuls métaux inaltérables à l'air, à quelque température qu'on les y expose : Or, platine, palladium, iridium, rhodium.

4o *Titanides.* — Corps infusibles, dont les combinaisons avec l'oxygène ne se dissolvent point à l'état de pureté dans les acides, et ne forment point avec les alcalis purs des composés qu'on puisse regarder comme de véritables sels : Titane, osmium.

5o *Chromides.* — Corps infusibles à la température où le fer se liquéfie, acidifiables par l'oxygène : Chrome, tungstène, molybdène, colombium.

On peut reprocher à la classification d'Ampère que les caractères distinctifs qu'il a invoqués pour la fonder : volatilité, fusibilité, coloration des dissolutions salines, sont purement d'ordre physique ; en outre, les caractères d'ordre chimique d'après lesquels il a subdivisé les corps de la deuxième famille : action respective du carbone, de l'hydrogène, de l'iode et du chlore sur les oxydes, n'ont qu'une importance secondaire. Cette classification n'a jamais obtenu l'assentiment des chimistes.

Classification de Guibourt. — En 1822, Guibourt apporta quelques modifications à la classification d'Ampère ; mais ces changements ne portaient que sur le groupement des espèces dans certains genres. Guibourt fit de l'oxygène et de l'azote un genre à part sous le nom d'*œrides.* Voici, du reste, la classification de Guibourt.

I. — Gazolytes.

1o *Borides.*

Bore. Silicium.

2o *Anthracides.*

Carbone. Hydrogène.

3o *Œrides.*

Azote. Oxygène.

4o *Thionides.*

Fluor. Soufre.
Chlore. Sélénium.
Iode. Tellure.

5o *Arsénides.*

Phosphore. Arsenic.

II. — Leucolytes.

6o *Cassitérides.*

Antimoine. Zinc.
Étain. Cadmium.

7o *Argyrides.*

Bismuth. Argent.
Mercure. Plomb.

8o *Téphralides.*

Sodium. Potassium.
Lithium.

9o *Calcides.*

Baryum. Calcium.
Strontium. Magnésium.

10o *Zirconides.*

Yttrium. Aluminium.
Zirconium. Glucinium.
Thorium.

III. — Chroïcolytes.

11° Cérides.		*13° Chrysides.*	
Manganèse.	Cérium.	Rhodium.	Platine.
12° Sidérides.		Iridium.	Palladium.
Cuivre.	Fer.	Or.	
Nickel.	Uranium.	*14° Chromides.*	
Cobalt.		Tantale.	Tungstène.
		Molybdène.	Titane.
		Chrome.	
		15° Osmium.	

Classification de Dumas. — Dumas, dans son *Traité de chimie* paru en 1828, a divisé les métalloïdes en cinq familles naturelles, d'après leurs combinaisons avec l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Voici comment il résume les principes qui l'ont guidé :

« 1° La classification des corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volume des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.

« 2° La classification naturelle des métaux et en général des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, doit être fondée sur les caractères des combinaisons qu'ils forment avec le chlore, et, autant que possible, sur le rapport des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation. »

Le tableau suivant donne les familles naturelles des métalloïdes.

1re famille.	Hydrogène.
2e famille.	Fluor, chlore, brome, iode.
3e famille.	Sélenium, soufre, oxygène.
4e famille.	Phosphore, arsenic, azote.
5e famille.	Bore, silicium, carbone.

A l'égard des métaux. Dumas se montra très réservé et ne donna aucune classification.

Classification de Despretz. — Dans son *Traité de Chimie* publié en 1830, Despretz classa les corps simples par familles, réunissant ensemble ceux qui ont le plus de ressemblance. Les caractères sur lesquels s'est appuyé Despretz sont différents de ceux qui avaient guidé Ampère; ils sont plus chimiques. Voici la classification de Despretz.

Oxygène. Hydrogène.

I. — Chloroïdes.

Chlore, brome, fluor, iode. — Combinaisons acides avec l'hydrogène et avec l'oxygène. Pas d'union directe avec l'oxygène.

II. — Sulfuroïdes.

Soufre, sélénium, tellure. — Acides avec l'hydrogène, moins puissants que les précédents. Acides avec l'oxygène. Union directe avec l'oxygène.

III. — Carbonoïdes.

Carbone, bore, silicium. — Combinaisons hydrogénées neutres. Acides oxygénés faits directement.

IV. — Azotoïdes.

Azote, phosphore, arsenic. — Combinaisons hydrogénées alcalines. Combinaisons oxygénées acides.

V. — Chromoïdes.

Chrome, tungstène, molybdène, tantale, titane. — 1° Acides oxygénés saturant les bases et formant des sels stables cristallisables ;

2° Combinaisons avec l'hydrogène difficiles à opérer ;

3° Alcalinité faible dans les combinaisons oxygénées non acides.

Les corps de cette famille ont, par la puissance de leurs acides, de l'analogie avec les corps des familles précédentes, et se rapprochent, par leurs propriétés physiques, des corps des familles suivantes, c'est-à-dire des métaux.

VI. — Stannoïdes.

Etain, antimoine, osmium. — 1° Oxydation facile par la calcination à l'air ;

2° Combinaisons oxygénées sans propriétés acides ni alcalines bien puissantes ;

3° Réduction des oxydes à la température rouge par le charbon ;

4° Combinaisons stables avec le chlore.

VII. — Auroïdes.

Or, iridium. — 1° Combinaisons oxygénées n'ayant ni l'acidité, ni l'alcalinité à un degré marqué ;

2° Oxydes et chlorures décomposés par la chaleur seule ;

3° Métaux non altérés par les acides ;

4° Pas de sels binaires avec les acides ;

5° Métaux attaqués et dissous par le chlore ;

6° Chlorures doubles, cristallisables avec les métaux alcalins.

VIII. — Platinoïdes.

Platine, rhodium. — 1° Oxydes réduits immédiatement par la chaleur, et doués d'une puissance alcaline peu marquée ;

2° Point de sels cristallisables avec les acides à l'état binaire ;

Les oxydes de ces métaux se combinent cependant avec les acides. Ainsi l'on connaît les sulfates et les azotates de platine et de rhodium. Par cette propriété, ils sont complètement distingués de la famille précédente ;

3° Chlorures doubles, permanents et cristallisables par le concours des métaux alcalins.

IX. — Argyroïdes.

Argent, mercure, palladium. — Cette famille diffère complètement des deux

précédentes, les trois métaux qui la composent étant dissous par l'acide azotique.

1° Sels stables et bien déterminés.

2° Oxydation directe ;

3° Oxydes réduits à une température peu élevée dans des tubes de verre ;

4° Dissolutions précipitées par l'acide sulfhydrique.

Comme la température à laquelle a lieu la réduction des oxydes de cette famille, diffère peu de celle où leur oxydation s'opère, il en résulte que cette oxydation exige des soins particuliers; tandis que les métaux de la famille suivante sont oxydés très aisément.

X. — Cuproïdes.

Cuivre, plomb, cadmium, bismuth. — 1° Métaux oxydés directement par le contact de l'air ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, mais réduits facilement dans des tubes de verre, par le charbon ou l'hydrogène ;

3° Métaux ne dégageant pas d'hydrogène par l'eau et l'acide sulfurique à la température ordinaire ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels en dissolution précipités par l'acide sulfhydrique ;

6° Métaux précipités de leurs dissolutions par le zinc.

XI. — Ferroïdes.

Fer, cobalt, nickel, zinc. — 1° Métaux oxydés directement ;

2° Oxydes irréductibles par la chaleur seule, réduits par le charbon ou l'hydrogène, mais beaucoup plus difficilement que ceux de la famille précédente ;

3° Métaux dégageant de l'hydrogène avec l'acide sulfurique étendu ;

4° Sels stables et cristallisables ;

5° Sels minéraux en dissolution et rendus légèrement acides, non troublés par l'hydrogène sulfuré ;

6° Métaux non précipités de leurs dissolutions par le zinc. Ils précipitent les cuproïdes, les argyroïdes, les stannoïdes, les auroïdes et les platinoïdes.

1er genre. — Métaux magnétiques.

Fer, cobalt, nickel.

2e genre. — Métaux non magnétiques.

Zinc.

Métaux non classés.

Manganèse, uranium, cérium.

XII. — Aluminoïdes.

Aluminium, glucinium, yttrium, zirconium. — 1° Oxydes insolubles, irréductibles par le charbon et par le gaz hydrogène, oxydes et chlorures réductibles par les potassoïdes et par la pile ;

2° Les sels solubles de ces oxydes rougissent, en général, la teinture de tournesol. Ils sont précipités par la chaux, la potasse, la soude et l'ammoniaque ;

3° Leurs sels ont beaucoup moins de stabilité que ceux de baryte et de potasse. Ainsi leurs chlorures hydratés et leurs sulfates sont décomposés par la chaleur seule.

Ces derniers ne retiennent pas de soufre dans leur réduction.

1er genre. — Oxydes n'absorbant pas l'acide carbonique de l'air.

Aluminium.

2e genre. — Oxydes absorbant l'acide carbonique de l'air.

Glucinium, yttrium, zirconium.

XIII. — Baroïdes.

Magnésium, calcium, strontium, baryum. — 1° Oxydes incolores, ramenant instantanément au bleu la teinture de tournesol rougi par un acide ; non réduits par le charbon et l'hydrogène, mais dégageant abondamment de l'oxygène par le chlore ;

2° Sels stables, parfaitement neutres, cristallisables ;

3° Carbonates neutres, insolubles ;

4° Sulfates permanents à la chaleur rouge.

1er genre. — Oxydes insolubles, cristallisables ; non précipités par l'ammoniaque :

Magnésium.

2e genre. — Oxydes insolubles, cristallisables ; non précipités par l'ammoniaque :

Calcium, strontium, baryum.

XIV. — Potassoïdes.

Lithium, sodium, potassium. — 1° Métaux décomposant l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène ;

2° Oxydes solubles, neutralisant parfaitement les acides, précipitant tous les oxydes précédents ;

3° Oxydes dégageant de l'oxygène par le chlore et l'iode ;

4° Sels stables, cristallisables; sulfates, carbonates solubles, et en général tous les sels, à peu d'exceptions près.

Classification de Hœfer. — En 1841, Hœfer proposa une classification des corps simples en familles naturelles, fondée sur les analogies de leurs propriétés chimiques et de leur isomorphisme.

Voici cette classification :

1° *Oxacés.*

Oxygène. Sélénium.
Soufre. Tellure.

2° *Chloracés.*

Chlore. Fluor.
Brome. Cyanogène.
Iode.

3° *Carbacés.*

Carbone. Titane.
Bore. Tantale.
Silicium. Azote.
Hydrogène.

4° *Phosphacés.*

Phosphore. Antimoine.
Arsenic.

5° *Kaliacés.*

Potassium.	Lithium.
Sodium.	Ammonium.

6° *Baryacés.*

Baryum.	Magnésium.
Strontium.	Plomb.
Calcium.	

7° *Aluminacés.*

Aluminium.	Zirconum.
Glucinium.	Cérium.
Thorium.	Lanthane.

8° *Ferracés.*

Fer.	Zinc.
Manganèse.	Cadmium.
Chrome.	Cuivre.
Cobalt.	
Nickel.	

9° *Hydrargyracés.*

Mercure.	Bismuth.

10° *Stannacés.*

Etain.	Uranium.
Molybdène.	Vanadium.
Tungstène.	

11° *Auracés.*

Or.	Rhodium.
Platine.	Iridium.
Palladium.	Osmium.

Classification de Baudrimont. — En 1844, Baudrimont rangea les corps simples en séries. Il groupa les espèces suivant l'ensemble de leurs propriétés. Il a trouvé que les corps qui peuvent se substituer les uns aux autres dans les combinaisons sans en faire varier le type numérique, sont aussi ceux qui présentent le plus d'analogie; il a désigné ces corps sous le nom d'*isodynamiques*.

Les corps que l'on doit réunir ensemble étant ceux qui peuvent être introduits dans un système moléculaire déterminé, sans le faire changer de type, se reconnaissent à ce qu'ils font partie de divers composés de même formule, et à ce qu'ils occupent la même place dans ces formules, quel que soit d'ailleurs le système que l'on adopte.

Le tableau suivant résume la classification de Baudrimont.

1° *Hydroïdes.*

Hydrogène.	Carbone.

2° *Oxoïdes.*

Oxygène.	Sélénium.
Soufre.	Tellure.

3° *Chloroïdes.*

Chlore.	Cyanogène.
Brome.	Fluor.
Iode.	

4° *Azotoïdes.*

Azote.	Antimoine.
Phosphore.	Bismuth.
Arsenic.	

5° *Boroïdes.*

Borides.	*Aluminides* ou *glucides.*
Bore.	Aluminium.
Silicium.	Glucinium.
	Zirconium.
	Thorium.

6° *Chromoïdes.*

Chromides.	*Molybdides.*
Chrome.	Molybdène.
Vanadium.	Tungstène.

7° *Sidéroïdes.*

Ferrides.	*Cérides.*
Fer.	Cérium.
Manganèse.	Lanthane.
Uranium.	Yttrium.
	Tantale.

8° *Cuproïdes.*

Cobalt.	Cuivre.
Nickel.	

9° *Zincoïdes.*

Magnésium.	Cadmium.
Zinc.	

11° *Calcoïdes.*

Calcium.	Baryum.
Strontium.	Plomb.

11° *Natroïdes.*		13° *Platinoïdes.*	
Kalides.	*Natrides*	*Platinides.*	*Osmides.*
Potassium.	Sodium.	Palladium.	Rhodium.
Lithium.		Platine.	Iridium.
Ammonium.			Osmium.
12° *Argyroïdes.*		14° *Stannoïdes.*	
Argyride.	*Chrysides.*	Etain.	Titane.
Argent.	Or.		
	Mercure.		

Classification de M. Frémy. — Cette classification est fondée non seulement sur les caractères physiques et chimiques des métaux, mais encore sur les analogies de propriétés présentées par leurs combinaisons avec l'oxygène, le soufre, le chlore, etc. Les métaux sont ainsi rangés en treize familles, qui sont :

1° *Famille du potassium.*		8° *Famille du zinc.*	
Potassium	1	Zinc	1
Sodium	1	Cadmium	10
Lithium	2	9° *Famille du tantale.*	
2° *Famille du calcium.*		Tantale	
Calcium	1	Niobium	
Baryum	1	Ilménium	
Strontium	1	10° *Famille du tungstène.*	
3° Magnésium		Tungstène	1
4° *Famille de l'aluminium.*		Molybdène	2
Aluminium	1	Vanadium	3
Glucinium	3	11° *Famille de l'étain.*	
Zirconium	7	Etain	1
5° *Famille du thorium.*		Titane	4
Thorium		Antimoine	7
Yttrium		Bismuth	10
Erbium		Plomb	10
Terbium		12° *Famille du cuivre.*	
Cérium		Cuivre	1
Lanthane		Mercure	2
Didyme		Argent	4
6° *Famille du fer.*		13° *Famille du platine.*	
Fer	1	Platine	1
Chrôme	2	Iridium	2
Manganèse	3	Ruthénium	2
Cobalt	5	Rhodium	4
Nickel	7	Or	6
7° Uranium		Palladium	7
		Osmium	10

M. Frémy donne, au sujet de sa classification, les explications suivantes :

Famille du potassium. — La famille du potassium est caractérisée par les analogies bien connues que présentent entre eux les trois métaux alcalins.

Famille du calcium. — La famille du calcium comprend aussi trois métaux qu'il est impossible de séparer les uns des autres.

Magnésium. — Le magnésium pourrait, sans doute, être placé en dernier dans la famille du calcium ou dans celle de l'aluminium, mais le magnésium s'éloigne du calcium par les caractères suivants : la magnésie est insoluble dans l'eau ; elle ne forme pas de peroxyde ; son sulfure est immédiatement décomposable par l'eau.

Les propriétés suivantes établissent aussi une différence entre la magnésie et l'alumine : la magnésie n'a pas la même formule que l'alumine ; elle n'est pas, comme elle, soluble dans les alcalis et ne fonctionne pas comme acide métallique.

Famille de l'aluminium. — L'aluminium et le glucinium présentent entre eux des analogies assez importantes ; quant au zirconium, il pourrait être placé à côté du magnésium.

Famille du thorium. — Les métaux qui composent cette famille ne nous paraissent pas assez étudiés, pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

Famille du fer. — Les trois premiers métaux qui entrent dans cette famille offrent entre eux des analogies qui ne sont contestées par personne ; elles sont fondées surtout sur les séries d'oxydation, sur les propriétés des métaux et les caractères des sels.

Quant au cobalt et au nickel qui, sous plusieurs rapports, s'éloignent des métaux précédents, ils s'en rapprochent, cependant, par la solubilité des protoxydes dans l'ammoniaque, par la formule des oxydes et par l'action des principaux réactifs sur les composés salins.

Uranium. — Les caractères des oxydes d'uranium, et surtout le rôle si curieux de l'oxyde d'uranyle dans les composés salins, nous paraissent justifier l'isolement dans lequel se trouve ce métal.

Famille du zinc. — On est dans l'habitude de réunir le zinc et le cadmium ; on voit que nous avons admis ce rapprochement, mais en séparant autant que possible ces deux métaux par des chiffres différents.

En effet, l'oxyde de zinc prend à la fois des propriétés électro-positives et des propriétés électro-négatives, tandis que l'oxyde de cadmium ne fonctionne que comme substance basique.

Les réactifs tendent aussi à séparer les sels de zinc des sels de cadmium.

Famille du tantale. — Les métaux qui composent cette famille n'ont pas été assez étudiés pour que leurs différences soient indiquées par des chiffres.

Famille du tungstène. — Les séries d'oxydation, les caractères des oxydes et des composés salins justifient entièrement les analogies constatées par les chiffres qui rapprochent ces trois métaux.

Famille de l'étain. — Les cinq métaux qui entrent dans cette famille sont tous caractérisés par les propriétés suivantes : leur premier degré de combinaison est une base ; leur second est un acide métallique. Tous les protoxydes de cette série, sauf l'oxyde de bismuth, sont à la fois électro-positifs et électro-négatifs ;

à l'exception des sels de plomb, les sels formés par les quatre autres métaux sont décomposés par l'eau.

L'acide sulfhydrique et les autres réactifs agissent de la même manière sur les sels formés par les cinq métaux qui entrent dans cette famille. Les analogies que nous venons de rapporter paraissent donc justifier entièrement l'existence de cette famille ; du reste, les chiffres qui varient de 1 à 10 prouvent que nous avons tenu compte des différences qui existent entre le bismuth, le plomb et les premiers métaux de la famille. Dans les classifications chimiques, on place souvent l'antimoine à côté de l'arsenic, se fondant sur les grandes analogies qu'offrent entre eux les composés oxygénés de l'arsenic.

Famille du cuivre. — Les trois métaux qui entrent dans cette famille forment des oxydes qui ont même formule et qui présentent les plus grands rapports dans leurs propriétés chimiques.

Les sous-oxydes sont peu stables, les oxydes sont des bases assez énergiques et qui ne fonctionnent pas comme acides. Les principaux réactifs agissent de la même manière sur les sels de cuivre, de mercure et d'argent.

Famille du platine. — Les six métaux que l'on trouve associés au platine présentent, dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, dans les caractères de leurs chlorures, simples ou doubles, dans leurs combinaisons ammoniacales, des analogies incontestables qui justifient leur réunion en une seule famille.

Cependant, ces métaux portent des chiffres qui varient de 1 à 10, parce qu'il existe entre eux des différences qu'on ne peut méconnaître.

Ainsi, l'osmium dans un grand état de division s'oxyde à l'air à la température ordinaire ; sa série d'oxydation, qui rappelle celle d'un métalloïde, l'éloigne de l'or et du platine.

L'eau régale dissout quelques-uns de ces métaux et n'attaque pas les autres. Le palladium se dissout dans les acides ordinaires.

Ces métaux ont donc, pour l'oxygène et le chlore, des affinités très variables, mais leurs composés binaires ou salins permettent de les réunir dans une même famille.

Classification fondée sur l'atomicité. — L'hydrogène et le chlore étant considérés comme des éléments monoatomiques, les divers corps simples ont été classés au rang des éléments diatomiques, triatomiques et tétratomiques, selon qu'ils exigent deux, trois, quatre atomes d'hydrogène ou de chlore pour former des composés saturés. La notion de tétratomicité du carbone a été développée par M. Kékulé ; elle a permis de rendre compte d'un grand nombre de faits en chimie organique, aussi les partisans de l'atomicité ont-ils cherché à étendre leurs théories à la chimie minérale. « Pour les corps simples comme pour les corps composés, dit Wurtz, l'atomicité est le principal moyen de classification. Les familles naturelles des métalloïdes que M. Dumas a établies, sont des groupes de corps simples d'égale atomicité... On peut établir de tels groupes parmi les métaux, et ces rapprochements sont bien plus fondés que les relations artificielles qu'établit entre les métaux le degré de leur affinité pour l'oxygène. »

La classification suivante, donnée par M. Naquet, ne comprend pas l'étain, le

titane, le thorium, l'antimoine, le bismuth, l'uranium, le vanadium, le niobium et le tantale, parce que ces corps doivent être rangés, d'après lui, parmi les métalloïdes.

1re classe. — *Métaux monoatomiques.*

Argent	Potassium
Lithium	Rubidium
Sodium	Césium

2e classe. — *Métaux diatomiques.*

Calcium	Strontium
Baryum	Magnésium
Cérium	Zinc
Lanthane	Cadmium
Didyme	Cuivre
Yttrium	Mercure
Erbium.	

3e classe. — *Métaux triatomiques.*

Or	Indium
Thallium	

4e classe. — *Métaux tétratomiques.*

Aluminium	Cobalt
Glucinium	Nickel
Manganèse	Plomb
Fer	Platine
Chrome	Palladium

5e classe. — *Métaux pentatomiques.*

Aucun métal connu n'appartient à cette classe.

6e classe. — *Métaux hexatomiques.*

Molybdène	Osmium
Tungstène	Rhodium
Iridium	Ruthénium

On ne peut, malgré l'autorité de Wurtz et de M. Naquet, approuver une classification qui sépare, les uns des autres, des métaux dont les propriétés offrent les plus grandes analogies, pour les placer à côté de métaux dont les propriétés sont fort différentes ; pour ne citer qu'un exemple, l'argent est rangé dans cette classification à côté du potassium, du sodium, etc., c'est-à-dire des métaux alcalins; or, il est évident que les propriétés de l'argent n'ont rien de commun avec celles de ces métaux.

M. Berthelot, dans sa *Synthèse chimique*, après avoir combattu l'ensemble de la théorie atomique, dit qu'il n'en « reste plus qu'un roman ingénieux et subtil. » Nous renvoyons le lecteur au chapitre de l'ouvrage de ce savant chimiste ayant pour titre : *Théorie atomique et symboles chimiques.*

M. Mendeléeff est également un adversaire déclaré de la doctrine de l'atomicité. Dans le passage suivant de son Mémoire, le savant chimiste russe a combattu vivement cette théorie, et, jusqu'à présent, sa critique est restée sans réponse :

« 1o La pierre angulaire de cette hypothèse, c'est la division de toutes les combinaisons chimiques en combinaisons atomiques et en combinaisons moléculaires ; mais l'hypothèse ne touche que les combinaisons du premier genre; les combinaisons moléculaires ne sont pas prises en considération ni généralisées. La division susdite, division qui règne depuis longtemps, est dépourvue de toute solidité; elle est si artificielle et si arbitraire, que le chlorhydrate d'ammoniaque et le perchlorure de phosphore sont considérés par quelques personnes comme des combinaisons moléculaires.

« En réalité, il n'y a pas un seul caractère qui limite nettement les catégories de combinaisons mentionnées plus haut. Qu'elles contiennent des molécules entières, indépendantes, les unes à côté des autres, qu'elles soient incapables de se transformer en vapeurs, qu'il n'y ait qu'une faible modification dans les réactions chimiques, lorsque la combinaison a eu lieu, ce sont là des caractères insuffisants, sinon

$$PtCl^4 = PtCl^2 + Cl^2 \qquad KClO^4, \text{ etc.}$$

pourraient être considérées comme des combinaisons moléculaires. Mais, s'il est impossible d'établir aucune limite entre les combinaisons moléculaires et les combinaisons atomiques, la possibilité de fixer la valeur ou l'atomicité des éléments en se basant surtout sur les combinaisons avec l'hydrogène et avec le chlore s'évanouit. $PtCl^4$ n'est pas une combinaison limite, car $PtCl^4$ peut se combiner encore avec $2HCl + 6H^2O$ ou avec $8H^2O$, et d'autres molécules peuvent être substitués à ces dernières. La formule de l'acide hydrofluosilicique, SiH^2F^6, qui se reproduit pour beaucoup d'éléments, indique, si l'on veut, l'hexatomicité du silicium, tandis que cet élément, comparé à l'hydrogène et au chlore, est tétratomique. Pour prouver que cette forme de combinaison n'est pas déterminée par la présence et par les propriétés particulières du fluor, il suffit de mentionner PtH^2Cl^6, et les sels correspondants, ainsi que les cyanures doubles.

« 2o Pour apprécier l'atomicité des éléments, on part des combinaisons avec l'hydrogène, bien que des soixante-trois éléments connus jusqu'à présent, dix-sept tout au plus aient été combinés avec lui ; en outre, il ne donne qu'une combinaison avec un atome d'un élément, tandis que d'autres éléments, et même le chlore, peuvent fournir plusieurs combinaisons. Par conséquent, il est au moins peu pratique de juger des combinaisons d'un élément avec d'autres éléments, d'après ses combinaisons avec l'hydrogène. Le carbone ne donne avec H qu'une combinaison CH^4 et ne fournit pas CH^2, bien qu'il donne avec O, CO^2 aussi bien que CO. L'existence des molécules $SnCl^2$ et $SnCl^4$, $HgCl^2$, PCl^3 et PCl^5 a toujours embarrassé les partisans de l'hypothèse de l'atomicité des éléments, précisément parce qu'on était parti des combinaisons avec l'hydrogène, et que l'hydrogène ne fournit qu'une forme de combinaison.

« 3o Tous les éléments, sauf le fluor, peuvent être combinés avec l'oxygène; cependant, l'hypothèse de l'atomicité ne fournit aucune loi relative au nombre d'atomes d'oxygène, parce que, d'après cette hypothèse, l'oxygène peut entrer à titre d'élément biatomique dans toute molécule fermée. Un corps donné RM

peut recevoir un nombre indéfini d'atomes d'oxygène; il se forme alors ce que l'hypothèse en question nomme une *chaîne*.

$$R - O - O - O^n - M.$$

« Le meilleur exemple que l'on cite est le rapprochement suivant :

$$KCl,$$
$$K - O - Cl,$$
$$K - O - O - O - Cl,$$
$$\text{et } K - O - O - O - O - Cl.$$

« Dans d'autres cas, cette hypothèse est regardée comme inadmissible ; ainsi il n'y a pas de chaîne dans CO^2. L'instabilité des combinaisons caténiformes de l'oxygène ne peut pas, du reste, servir de caractère distinctif, car CO^2, H^2O, Cl^2O, sont tout aussi décomposables les uns que les autres, bien qu'à des températures différentes ; PtO^2 est encore plus facilement décomposable que $KClO^3$, malgré la différence admise relativement au mode de fixation des atomes. En outre, on ne conçoit pas pourquoi $KClO$ est plus instable que $KClO^3$, ni pourquoi la chaîne la plus longue, $KClO^4$, est plus stable que les chaînes les plus courtes....

« 4° Les partisans les plus logiques de la susdite hypothèse sont ceux qui voient dans l'atomicité une propriété fondamentale ou *invariable* des atomes ; généralement, ils soutiennent, en outre, qu'il ne peut exister d'affinité libre dans la molécule. Ils regardent le carbone comme un élément toujours trétratomique, l'azote comme un élément toujours triatomique, etc. Cependant, il a bien fallu se rendre à l'évidence des faits.

« Aussi, aujourd'hui, la plupart des partisans de l'atomicité considèrent-ils cette propriété comme *variable*. A vrai dire, admettre que l'atomicité d'un élément est variable, c'est presque renoncer à l'hypothèse susdite ; cette hypothèse n'est plus que celle du nombre d'équivalents dans un atome ; l'atomicité varie, comme l'équivalent d'un élément, d'après la loi des proportions multiples. Si l'atomicité est une propriété variable, si l'on admet que, dans la plupart des cas, une partie des unités d'affinité est latente, il faut renoncer à déterminer la grandeur de l'atomicité. Le soufre était déjà depuis longtemps considéré comme un élément biatomique, et cette biatomicité était déduite des combinaisons SH^2, SHK, SK^2, SCl^2 ; SO^2 et SO^3 étaient donc déclarés des combinaisons en forme de chaîne.

« S<(O|O) S<(—O—O—)>O

« Mais, de cette façon, l'analogie bien connue et nettement prononcée entre SO^2 et CO^2, dans lesquels on admettait une structure différente, restait inexpliquée. En outre, les analogues du soufre, Te et Mo donnent $TeCl^4$; on avait découvert aussi la combinaison $S(C^2H^5)I^3$, de sorte qu'on regardait le soufre comme étant aussi trétratomique ; ajoutez que l'existence de WCl^6 et de SO^3 fait

réputer le soufre comme étant hexatomique. Le chlore peut donc, en conséquence, être estimé heptatomique. Qu'est-ce donc qui nous garantit que l'hydrogène et l'oxygène, eux aussi, ne sont pas polyatomiques ? Le premier coup a été donné à cette doctrine, lorsque l'on a admis l'atomicité variable, les affinités libres, l'atomicité latente ; les principes fondamentaux sur lesquels repose l'hypothèse étaient, dès lors, battus en brèche.

« 5° Après avoir perdu, par l'adoption de l'atomicité variable, la valeur d'un système rigoureusement scientifique et s'être transformée en expression schématique de la notion des équivalents, l'hypothèse susdite pouvait conserver sa place dans la science comme moyen de représenter les formes de combinaison, à condition de ne pas comprendre la *jonction* des atomes élémentaires dans la molécule par des parties de leur affinité. Cette partie de l'hypothèse sur l'atomicité ne peut être mise en harmonie avec les conceptions beaucoup plus certaines que nous avons sur la structure de la matière et sur les lois de l'attraction; il faut donc la rejeter absolument. On doit se représenter les atomes dans la molécule comme étant dans un certain état d'équilibre instable de réactions réciproques ; le système tout entier est maintenu par des forces qui appartiennent à chaque partie isolée, car on ne peut se figurer que deux parties d'un tout soient uniquement sous l'influence d'une troisième partie, sans exercer d'influence réciproque, notamment si tout ce que nous savons de ces deux parties annonce qu'elles exercent une action chimique nette et constante. Si l'on admet que, dans CH^4, les 4H ne sont retenus que par un atome de carbone, cette conception n'a rien, pour ainsi dire, d'invraisemblable en soi ; mais si un H est remplacé par C*l*, il est difficile d'admettre que les quatre atomes (H^3Cl) ne sont retenus que par le carbone, que le pouvoir d'attraction réciproque de C*l* et de H reste sans influence pendant les cours de la réaction, ou après la réaction. Cette conception n'est pas admissible, ne fut-ce que parce que C*l* est près de trois fois aussi lourd que le carbone. Si le terme de « jonction » ne devait être qu'une expression conditionnelle de la distribution des éléments dans l'espace, s'il signifiait que, dans l'exemple susdit, C*l* occupe la même position que H, c'est-à-dire qu'il remplit les mêmes conditions vis à vis du carbone et des autres éléments, ce ne serait là qu'une répétition de ce qui a déjà été exprimé lors de la découverte de la métalepsie...

« ... J'ajouterai que l'hypothèse de l'atomicité a été provoquée par l'étude des combinaisons organiques du carbone auxquelles elle s'applique aisément ; la légitimité de cette application résulte des deux considérations suivantes :

« 1° *Le carbone retient un nombre égal d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène*, et fournit à la limite les combinaisons CH^4, CO^2, CCl^4. Il en est autrement des éléments des autres groupes.

« Les éléments du groupe de l'azote et du phosphore donnent RH^3 et R^2O^5, c'est-à-dire qu'ils sont triatomiques par rapport à l'hydrogène, pentatomiques par rapport à l'oxygène ; les éléments du groupe du soufre sont biatomiques par rapport à l'hydrogène, hexatomiques par rapport à l'oxygène, etc.

2° Le carbone ne donne pas, que l'on sache, de ces combinaisons dites moléculaires, comme beaucoup d'autres éléments en produisent. La combinaison de

l'acide oxalique avec l'eau $C^2H^2O^4$, $2H^2O$, appartient au type des hydrates, parce qu'elle correspond à la combinaison limite C^2H^6, dans laquelle tous les H sont représentés par (HO); $C^2(OH^6) = C^2H^2O^4$, $2H^2O$; en écrivant à part l'eau de cristallisation, nous voulons seulement exprimer ce fait connu qu'un atome de carbone, dans une combinaison, ne retient pas solidement plus d'un résidu d'eau. L'incapacité du carbone à former des combinaisons moléculaires ressort particulièrement quand on le compare avec le silicium, analogue par ses autres propriétés, et fournissant comme le carbone, les combinaisons limite SiH^4, SiO^2, $SiCl^4$...

« Le carbone, par ses propriétés principales, se distingue donc nettement des autres éléments; c'est pourquoi nombre de conclusions complètement exactes quand elles s'appliquent aux combinaisons du carbone, ne se vérifient pas quand on veut les appliquer à d'autres éléments. On en a une preuve dans les conceptions sur l'atomicité constante, lesquelles, confirmées par l'étude des combinaisons organiques, ne s'appliquent pas aux combinaisons d'autres éléments. Si, de la doctrine relative à la structure chimique des combinaisons et fondées sur l'atomicité des éléments, on exclut ce qui est en contradiction avec la théorie mécanique de la structure des corps et les idées dont on n'a eu la confirmation qu'en ce qui concerne spécialement le carbone, il reste ce qu'ont déjà fourni les théories sur la substitution et sur les limites des combinaisons chimiques. L'hypothèse de l'atomicité me paraît débile, ne fût-ce que parce qu'elle n'a conduit à aucune loi générale et ne s'est pas assuré de bases solides. »

Classification de de Chancourtois. — M. de Chancourtois, en 1862, a groupé les corps simples suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, sur une hélice de 45°, à laquelle il a donné le nom de *vis tellurique*, et dont le pas est égal à l'équivalent de l'oxygène, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

Il a mis ainsi, le premier, en lumière le fait développé plus tard par MM. Mendéléeff et Lothar Meyer, que la série de ces nombres est périodique et que les propriétés physiques ou chimiques sont sensiblement des fonctions de cette période.

« Des études géologiques poursuivies dans la voie que M. Elie de Beaumont a définitivement ouverte par sa note sur les émanations volcaniques et métallifères, m'ont conduit, dit M. de Chancourtois, pour l'achèvement d'un mémoire de lithologie en cours de rédaction, à un classement naturel des corps simples ou radicaux par un système graphiquement *héliçoïdal*, reposant sur l'emploi de nombres que j'appelle *nombres caractéristiques* ou *caractères numériques*.

« Mes nombres déduits immédiatement de la mesure des équivalents ou des autres capacités physiques ou chimiques des corps, sont principalement les nombres proportionnels donnés par les traités de chimie, avec la réduction à moitié pour l'hydrogène, l'azote, le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le lithium, le potassium, le sodium et l'argent, c'est-à-dire que je divise les équivalents de ces corps par 2 dans la série où l'oxygène est représenté par 100, ou que je multiplie au contraire par 2 les équivalents des autres corps dans la série établie avec celui de l'hydrogène pris pour unité.

« Je trace sur un cylindre à base circulaire une hélice coupant les génératrices à 45°, j'adopte la spire comme unité de longueur, et je porte sur l'hélice, à par-

tir d'une origine fixe, des longueurs mesurées par les différents nombres caractéristiques pris dans la série où l'unité est le nombre de l'oxygène. Les extrémités de ces longueurs marquent sur le cylindre des points que j'appelle également *points caractéristiques* ou *caractères géométriques* et que je distingue par les notations usitées pour les différents corps. On aura évidemment les mêmes points en prenant comme unité de longueur le $^1/_{16}$ de la spire et en portant des longueurs mesurées par les nombres de la série où l'unité caractérise l'hydrogène.

« L'ensemble des points ainsi déterminés constitue le tableau graphique de ma classification, que l'on exécutera facilement sur un plan en supposant la surface du cylindre développée, et à l'aide duquel j'énonce ainsi la proposition fondamentale de mon système : *Les rapports des propriétés des corps sont manifestés par des rapports simples de position de leurs points caractéristiques*. Par exemple, l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le bismuth, s'alignent sensiblement sur une génératrice, tandis que le magnésium, le calcium, le fer, le strontium, l'urane, le baryum s'alignent sur une génératrice opposée ; à côté de la première figurent, d'une part, l'hydrogène et le zinc, d'autre part le brome et l'iode, le cuivre et le plomb ; à côté de la deuxième s'alignent le lithium, le sodium, le potassium et le maganèse, etc., etc.

« Les rapports simples de position sur un cylindre se définissent naturellement à l'aide des hélices dont les génératrices n'offrent qu'un cas particulier : d'où, comme complément de mon premier énoncé : Chacune des hélices menées par deux points caractéristiques et passant par plusieurs autres points ou seulement à proximité met en évidence des rapports de propriétés d'un certain genre ; les analogies ou les oppositions se manifestent par certains ordres numériques de succession comme la séquence immédiate ou les alternances à diverses périodes « (De Chancourtois, *La vis tellurique*).

Cette classification en spirale, malgré ses imperfections et ses obscurités, contient en germe le principe de la loi périodique.

Classification de M. Mendéléeff. — M. Mendéléeff a montré que les propriétés des corps simples (métaux et métalloïdes) sont fonctions des poids atomiques, et de plus que cette fonction est périodique.

Si, en effet, on écrit sur une ligne continue les éléments suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, on remarque que les propriétés se modifient d'un terme à l'autre, et que deux corps situés sur cette ligne à côté l'un de l'autre ne peuvent pas, en général, être réunis dans un groupe naturel ; mais en continuant, on trouve périodiquement, après des intervalles déterminés, une série de corps qui reproduisent les caractères de ceux qui précèdent.

Prenons, par exemple, les quatorze éléments dont les poids atomiques sont les plus légers, après celui de l'hydrogène, et disposons-les en deux séries horizontales, suivant la progression croissante de leurs poids atomiques :

L*i*=7	G*l*=9,4	B*o*=11	C=12	A*z*=14	O=16	F*l*=19
N*a*=23	M*g*=24	A*l*=27,3	S*i*=28	P*h*=31	S=32	C*l*=35,5

Les propriétés physiques et chimiques de ces deux groupes de corps simples éprouvent des modifications graduelles à mesure que les poids atomiques s'élèvent.

Ainsi les densités croissent régulièrement pour atteindre un maximum qui est situé vers le milieu des séries, puis diminuent ensuite. Les volumes atomiques, qui sont les quotients des poids atomiques par les densités, suivent naturellement une progression inverse de celle des densités, et décroissent régulièrement pour atteindre un minimum situé vers le milieu des séries.

La volatilité et la fusibilité vont en diminuant du premier terme jusque vers le milieu des séries, puis augmentent ensuite à partir de ce terme.

Ainsi, prenons la série commençant par le sodium, nous aurons pour les densités et les volumes atomiques les nombres suivants :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Densités.	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,38
Volumes atomatiques.	24	14	10	11	16	16	27

On voit la densité augmenter du sodium jusqu'au silicium, tandis que la fusibilité et la volatilité diminuent du premier au quatrième terme, puis augmentent de nouveau à partir de ce terme :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Fusibilité.	95,6	420°	700°	1200°	44°	133°	*gazeux*
Volatilité.	au rouge	1000°	pas sensiblement volatil.	très difficilement vol.	290°	447°	*id.*

Les propriétés chimiques suivent une variation également périodique. On constate d'un terme à l'autre des différences dans les propriétés chimiques fondamentales, différences qui se traduisent par la forme des combinaisons.

M. Mendéléeff a surtout étudié celles dans les quelles entrent l'hydrogène, le chlore et l'oxygène.

Dans les deux groupes précédents, les trois premiers termes ne forment pas de combinaisons avec l'hydrogène ; tandis que les quatre derniers forment des composés hydrogénés, dans lesquels le nombre des atomes d'hydrogène va en décroissant régulièrement de quatre à un.

Les quatre premiers termes de ces deux groupes s'unissent au chlore, et leur capacité de combinaisons pour cet élément s'accroît régulièrement.

Le tableau suivant indique cette double variation :

$LiCl$	$GlCl^2$	$BoCl^3$	CCl^4	CH^4	AzH^3	OH^2	FlH
$NaCl$	$MgCl^2$	$AlCl^3$	$SiCl^4$	SiH^4	PhH^3	SH^2	ClH

La puissance de combinaison de ces éléments pour l'oxygène va en augmentant dans les deux groupes, du premier terme au dernier :

Li^2O	Gl^2O^2	Bo^2O^3	C^2O^4	Az^2O^5	»	»
Na^2O	Mg^2O^2	Al^2O^3	Si^2O^4	Ph^2O^5	S^2O^6	Cl^2O

En outre, dans chacune de ces deux séries, les deux premiers termes sont des oxydes basiques puissants, le troisième terme est un acide faible (acide borique), ou une base indifférente (alumine) ; les derniers termes sont des acides énergiques.

Ces quatorze éléments constituent donc deux séries offrant le même ordre de variation dans les propriétés chimiques et dans les propriétés physiques.

De plus, ces variations se produisent de la même façon dans les deux séries, de telle sorte que le premier terme de l'une correspond au premier terme de l'autre (L*i* à N*a*), le second au second (G*l* à M*g*), et ainsi de suite. Ces séries ont été appelées par M. Mendéléeff des périodes, l'une commençant au lithium, et l'autre au sodium.

M. Mendéléeff a rangé ensuite tous les éléments en séries présentant le même changement périodique, et a formulé la loi suivante :

« Les propriétés des corps simples, la constitution de leurs combinaisons, ainsi que les propriétés de ces dernières, sont des fonctions périodiques des poids atomiques des éléments. »

Après le chlore, qui est placé à la fin de la deuxième période, viennent le potassium et le calcium ayant pour poids atomique :

$$K = 39 \qquad Ca = 40$$

Jusqu'au seizième terme, les poids atomiques des éléments qui forment cette troisième série ne diffèrent au maximum que de trois ou quatre unités, et l'élément, dont le poids atomique est le plus voisin de celui du calcium, est le titane qui a 48 pour poids atomique ; M. Mendéléeff a supposé alors qu'entre ces deux éléments, il devait exister un élément inconnu jusqu'à présent, et dont le poids atomique doit être voisin de 44.

La troisième série est ainsi constituée :

K	C*a*	?	T*i*	V*n*	C*r*	M*n*
39	40	44	48	51	52,4	54,8

La densité de ces éléments va en croissant du premier terme au dernier.

Les deux premiers termes donnent des combinaisons oxygénées qui sont des bases énergiques ; les derniers, outre les acides salifiables, donnent avec l'oxygène des acides énergiques. Le degré de saturation pour le chlore va d'abord en croissant, puis décroît ensuite, comme dans les deux premières séries :

KCl	$CaCl^2$	?	TCl^4	$VnCl^4$	$CrCl^3$	$MnCl^2$

A la suite du manganèse, dans cette série, M. Mendéléeff a ajouté le fer, le cobalt et le nickel, parce que leurs poids atomiques sont très rapprochés, et que leurs propriétés sont analogues. Cette série est donc :

K	C*a*	?	T*i*	V*n*	C*r*	M*n*	F*e*	C*o*	N
39	40	44	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6

Cette série porte le nom de *grande période*, tandis que la précédente est appelée *petite période*.

M. Mendéléeff, en partant de ces principes, a rangé tous les éléments dans le tableau suivant, dans lequel les éléments inconnus et qu'il reste à découvrir correspondent aux points d'interrogation. Les corps simples sont rangés d'après la progression croissante de leurs poids atomiques, et sont disposés en deux séries, les unes horizontales les autres verticales.

Les séries horizontales comprennent les éléments voisins par leurs poids atomiques, et dont les propriétés se modifient régulièrement et graduellement de façon à parcourir la période.

Les séries verticales renferment les éléments qui se rapprochent pour l'analogie de leurs propriétés et qui peuvent, par conséquent, être groupés dans une même famille.

Classification de Mendéléeff.

1re série	H = 1										
Période typique 2e série.	Poids atomiques. Densités.	L 7,02 0,59	Gl 9,3 2,1	Bo 11,1 2,68	C 12 3,3	Az 14,04 »	O 15,96 »	Fl 19,1 »			
Petite période 3e série.	Poids atomiques. Densités.	Na 23 0,97	Mg 24 1,74	AL 27,3 2,49	Si 28 2,56	Ph 31 2,3	S 32 2,04	Cl 35,5 1,38			
Grande période 4e série.	Poids atomiques. Densités.	K 29,14 0,86	Ca 39,90 1,57	? 44 »	Ti 48 »	V 51,2 5,5	Cr 52,4 6,8	Mn 54,8 8	Fe 55,9 7,8	Co 58,6 8,5	Ni 58,6 8,8
Petite période 5e série.	Poids atomiques. Densités.	Cu 63,3 8,8	Zn 64,9 7,15	Ga 69,9 5,96	? 72 »	As 74,9 5,67	Se 78 4,6	Br 79,75 2,97			
Grande période 6e série.	Poids atomiques. Densités.	Rb 85,2 1,52	Si 87,2 2,50	Y 89,6 »	Zr 90 4,15	Nb 94 6,27	Mo 95,8 8,6	? » »	Ru 103,5 11,3	Rh 104,2 12,1	Pd 106,2 11,5
Petite période 7e série.	Poids atomiques. Densités.	Ag 108 10,5	Cd 111,6 8,65	Jn 113,4 7,42	Sn 117,8 7,29	Sb 122 6,77	Te 128 6,25	I 127 4,95			
Grande période 8e série.	Poids atomiques. Densités.	Cs 132,15	Ba 136,8 3,75	Ce 137	La 139	? 142	Di 147	? 148			
Petite période 9e série.	Poids atomiques. Densités.	?	?	?	?	?	?	?			
Grande période 10e série.	Poids atomiques. Densités.	? » »	? » »	Er 170,6 »	?	Ta 182 10,8	W 184 19,13	?	Os 198 21,4	Ir 196,7 21,15	Pt 196,7 21,15
Petite période 11e série.	Poids atomiques. Densités.	Au 196,2 19,3	Hy 200 13,59	Tl 203,6 11,86	Pb 206,4 11,83	Bi 210 9,82	?	?			
Grande période 12e série.	Poids atomiques. Densités.	?	?	?	Th 233,9 7,7	?	u 240 18,3	?	?	?	?

Certainement cette classification présente quelques imperfections; ainsi le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel, qui ont beaucoup d'analogies, sont placés dans une série horizontale, au lieu de former une famille naturelle; le tellure n'est pas à sa place, il devrait être rangé horizontalement après l'iode, si son poids atomique est bien 128, mais alors il ne serait plus dans la même famille que le sélénium, et cette disposition séparerait l'iode du brome, etc.

Cependant, cette classification offre ceci de remarquable, c'est qu'elle a permis à M. Mendéléeff de décrire approximativement plusieurs des éléments inconnus qui relient entre eux les différents corps simples de ces séries périodiques.

Le savant chimiste russe avait supposé l'existence de deux éléments placés entre le zinc et l'arsenic; il nomma le premier de ces corps *ekaluminium*, et annonça qu'il avait 68 environ pour poids atomique, et 5,9 pour densité, qu'il formerait un oxyde dont la formule serait EK^2O^3, soluble dans les acides et les alcalis, qu'il donnerait avec les sulfates alcalins des sels doubles constitués comme l'alun, que son oxyde serait réductible par le charbon, que le métal serait fixe et fusible à basse température.

Peu de temps après, la découverte du *gallium* par M. Lecoq de Boisbaudran confirma les prévisions de M. Mendéléeff. En effet, le gallium a pour poids atomique 69,9, sa densité est égale à 5,96, il forme un oxyde Ga^2O^3, réductible par le charbon, soluble dans les acides et dans les alcalis, donnant un alun: il est fixe et fond à 29°.

Le *scandium*, récemment découvert, est une nouvelle confirmation des prévisions indiquées par la loi périodique. Ce nouveau métal vient remplir la lacune qui existe dans la 3e série verticale, entre l'aluminium et le gallium. D'après les travaux de Nilson et de Clèves, il est identique à l'élément hypothétique décrit à l'avance par M. Mendéléeff.

La loi périodique de Mendéléeff est donc très probablement l'indice de l'existence d'une loi plus générale que nous ne connaissons pas encore.

Il faut rappeler que M. Lothar Meyer a donné certains développements à l'idée de M. Mendéléeff, et qu'il a essayé de représenter par une courbe la variation des poids atomiques des éléments. Pour obtenir cette courbe, il prit sur la ligne des abscisses, à partir du zéro, des longueurs proportionnelles aux poids atomiques des éléments, en suivant l'ordre indiqué dans le tableau de M. Mendéléeff; aux points ainsi déterminés, il éleva des ordonnées proportionnelles au volume atomique de l'élément correspondant, et joignit ensuite par une courbe continue les extrémités de toutes les ordonnées. Cette courbe s'infléchit à partir du *lithium*, où elle atteint un premier maximum, jusqu'au *bore* où se trouve un premier minimum; elle se relève ensuite de façon à atteindre un second maximum qui correspond au *sodium*, puis s'infléchit de nouveau pour s'élever encore et atteindre un troisième maximum au *potassium*, et ainsi de suite.

D'après la construction même de la courbe, ce sont les métaux légers qui occupent les maxima, et les métaux lourds les minima; en effet, la longueur des ordonnées a été déterminée en divisant les poids atomiques des éléments par leurs densités.

La ductilité, la fusibilité, la volatilité des éléments varient périodiquement avec les poids atomiques. Les métaux légers qui occupent les sommets de la courbe ou ceux qui, étant situés immédiatement après, se trouvent sur la branche descendante, sont ductiles.

Les métaux lourds des IV, V et VI[e] groupes occupant les minima, situés près des minima, ou occupant les branches ascendantes, sont partiellement ductiles. La ductilité décroît à mesure qu'on descend l'une des branches de la courbe, atteint un minimum, et croît ensuite pour atteindre un maximum situé vers le point d'inflexion. Les variations de la ductilité parcourent donc deux périodes, tandis que la densité n'en parcourt qu'une.

Il faut remarquer que deux métaux, ayant des volumes atomiques sensiblement égaux, peuvent posséder des propriétés très différentes, suivant qu'ils sont placés sur une branche ascendante ou sur une branche descendante.

La fusibilité, la volatilité, les coefficients de dilatation, la conductibilité calorifique et électrique, varient également périodiquement.

LES SELS

Le mot sel vient de Ἅλς, qui signifie grain de sel. Cette dénomination fut étendue par les anciens à ceux des corps qui possédaient, comme le sel marin, les deux qualités dominantes de celui-ci : la saveur et la solubilité. Ainsi, Aristote appelle sel le résidu cristallin qui se dépose par le refroidissement des lessives de cendres concentrées. Dioscoride et Pline comptent au nombre des sels l'alcali fixe.

Cette idée sur la nature des sels se poursuivit dans le moyen-âge ; ainsi, d'après certaine similitude de propriété, on rapprocha les uns des autres le sel marin, le sel de roche, le sel de nitre, le sel ammoniac, le sel végétal. Les vitriols étaient rangés dans une classe à part ; par une singulière contradiction, Basile Valentin leur refusait le nom de sels, quoiqu'ils possédassent à un haut degré les caractères essentiels des sels, c'est-à-dire la saveur et la solubilité.

Mais, pendant fort longtemps, la notion de sel a conservé quelque chose d'obscur et de mal défini. Les anciens chimistes entendaient par sels tout autre chose que ce qu'on désigne ainsi maintenant, car les caractères qu'ils attribuent aux sels étaient beaucoup trop généraux pour qu'il n'entrât pas dans la classe des sels une infinité de substances n'ayant aucun rapport avec eux ; beaucoup de corps, en effet, sont sapides et solubles dans l'eau, sans cependant être des sels pour cela. « Le nom de sel, dit encore Macquer, synonyme avec celui de substance ou de matière saline, lorsqu'on le prend dans sa plus grande généralité, est, de toutes les dénominations générales de chimie, celle qui peut s'appliquer au plus grand nombre de substances. En effet, le nombre des différents corps qui ont ce que les chimistes nomment le caractère salin, ou qui possèdent les principales propriétés salines, est si grand, qu'il s'en faut même encore beau-

coup qu'ils soient tous connus. Les propriétés essentielles de toute matière qu'on doit regarder comme saline, sont d'affecter le sens du goût ou d'avoir de la saveur, d'être dissoluble dans l'eau et d'avoir toutes les autres qualités principales, comme la pesanteur, la fixité, la solidité, moyennes entre celles de l'eau et celles de la terre pure. »

Bernard Palissy, dans son *Traité des sels divers*, énumère les principales substances qu'il considérait comme sels :

« *Théorique.* — Et comment? tu dis des sels comme s'il y en avait de plusieurs sortes.

« *Pratique.* — Je te dis qu'il y en a un si grand nombre qu'il est impossible à nul homme de les pouvoir nommer ; et te dis davantage qu'il n'y a nulle chose en ce monde qu'il n'y ait du sel, soit en l'homme, la bête, les arbres, plantes ou autres espèces de végétatifs, voire même ès métaux ; et dis encore plus, que nulles choses végétatives ne pourraient végéter sans l'action du sel, qui est ès semences ; qui plus est, si le sel était ôté du corps de l'homme, il tomberait en poudre en moins d'un clin d'œil. Si le sel était séparé des pierres qui sont ès bâtiments, elles tomberaient soudain en poudre. Si le sel était extrait des poutres, solives et chevrons, le tout tomberait en poudre. Autant en dis-je du fer, de l'acier, de l'or et de l'argent, et de tous métaux. Qui me demanderait combien il y a de diverses espèces de sels, je répondrais qu'il y en a autant que de diverses espèces de saveurs et de senteurs.

« *Théorique.* — Si tu veux que je croye ce que tu dis, nommes-en donc quelques-uns.

« *Pratique.* — La couperose est un sel, le nitre est un sel, le vitriol est un sel, l'alun est sel, le borax est sel, le sucre est sel, le sublimé, le salpêtre, le sel gemme, le salicor, le tartre, le sel ammoniac, tout cela sont sels divers. Si je les voulais nommer tous, je n'aurais jamais fait. Le sel que les alchimistes appellent salis alkali, est extrait d'une herbe qui croît ès marais salants des îles de Saintonge. Le sel de tartare n'est autre chose que le sel des raisins, qui donne goût et saveur au vin, et empêche la putréfaction d'iceluy, partant je dis encore que la saveur de toutes choses est par le sel, lequel même a causé la végétation, perfection, maturité, et la totale bonté de la chose alimentaire. »

Cette énumération est parfaitement raisonnable, car toutes les substances indiquées par Palissy, sauf le sucre, sont, en effet, des sels.

Bécher donnait indistinctement le nom de sels à tous les corps du règne minéral. Pour lui, le sel représente ce qu'il y a de fixe, d'incombustible, et, en quelque sorte, de minéral dans les corps : « *Per salem*, dit-il, *intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream.* »

Stahl ne donna du mot sel que des définitions confuses et contradictoires. D'un côté, il regarde comme analogues les acides, les sels, les alcalis, les terres, et semble confondre, comme Bécher, sous le nom de sels toutes les combinaisons chimiques. Mais, d'un autre côté, il sait que les sels neutres, tels que le sel marin, renferment un acide et une base ; il admet aussi que les solutions métalliques renferment un métal uni aux acides, idée qui fut adoptée plus tard par Rouelle et qui se propagea jusqu'à Lavoisier. Mais l'analogie qu'il admettait entre

les acides, les sels et les alcalis, le poussait à penser que les uns peuvent se transformer dans les autres, et le conduisit à cette idée bizarre que les sels marquent en quelque sorte le passage des alcalis aux acides, et que tous ces corps renferment les mêmes principes fondamentaux, un acide universel, une partie terreuse et de l'eau. Pour Stahl, l'acide sulfurique est la plus pure et la plus simple des matières salines. « Il semble, dit Macquer, qu'on peut inférer de ses écrits et de toute sa doctrine : premièrement, qu'il regarde l'acide vitriolique comme la seule substance essentiellement saline par elle-même, comme un principe salin unique, qui, par l'union plus ou moins intime qu'il contracte avec différentes autres substances non salines, est capable de former le nombre innombrable des autres matières salines moins simples que nous offre la nature et l'art ; et en second lieu, que ce principe salin est un principe secondaire, uniquement composé de l'union intime des principes primitifs aqueux et terreux. »

Dumas explique, ainsi qu'il suit, pourquoi aux yeux de Stahl et des anciens chimistes l'acide sulfurique était le vrai type des sels : « Ils regardaient les sels comme formés d'eau et de terre, et comme devant par conséquent offrir des propriétés intermédiaires entre celles de ces deux sortes de corps. Or ils trouvaient dans l'acide sulfurique une densité plus grande que celle de l'eau et moindre que celle des terres. L'élévation de son point d'ébullition leur faisait penser que, tout en devant à l'eau qu'il contenait la propriété de se réduire en vapeur, l'influence de la terre nuisait à sa volatilité et rendait nécessaire l'emploi d'une bien plus haute température. Si dans certaines circonstances, que nous savons aujourd'hui être un état convenable d'hydratation, l'acide sulfurique peut cristalliser à une température supérieure à celle de la glace fondante, c'était, suivant eux, un effet de la terre qui tendait à se solidifier. Enfin, d'un autre côté, ils remarquaient, comme autant de preuves de sa ressemblance avec l'eau, que cet acide était limpide et incolore comme elle, que comme elle il se présentait ordinairement à l'état liquide, etc. »

Les sels étaient divisés en trois classes : les sels acides, les sels alcalins et les sels moyens. Parmi les sels acides se trouvaient l'acide sulfurique, l'acide benzoïque et beaucoup d'autres ; les sels alcalins comprenaient les bases, et la classe des sels moyens renfermaient les sels neutres. Ce qui contribua à maintenir une certaine confusion dans les esprits sur la notion du mot sel, c'est le caractère acide de quelques-uns, le caractère alcalin de quelques autres : des premiers, on rapprocha les acides, des seconds les alcalis.

Senac, l'introducteur en France des théories de Stahl, donne dans son *Nouveau traité de chimie* publié en 1723, les définitions suivantes de ces différents genres de sels :

« Par le sel acide on entend ordinairement un sel qui fait effervescence avec le sel alcali ; mais comme il y a des acides qui bouillonnent avec des acides, on ne peut pas le caractériser par cette effet. Les couleurs qu'il donne à certaines liqueurs ne sont pas non plus des effets qui lui soient particuliers. Il y a des alcalis qui donnent au sirop violat la couleur rouge de même que l'acide ; il faut donc chercher d'autres marques qui fassent connaître ce sel. Voici ce qu'on peut dire là-dessus :

« 1° En général l'alcali et l'acide peuvent être distingués par ces marques dont nous venons de parler : et si elles ne sont pas toujours constantes, on n'a qu'à mêler les acides dont on doute avec divers alcalis, et on connaîtra bientôt s'ils sont véritablement acides.

« 2° Par un sel acide nous entendons un sel qui est de la nature de l'esprit de sel, de l'esprit de nitre, ou de l'esprit de vitriol. On n'a qu'à comparer ces sels avec celui qu'on examine, l'on pourra bientôt se déterminer.

« On dit ordinairement que le sel acide est un assemblage de parties raides, oblongues, pointues par les deux bouts. Mais sur quel fondement avance-t-on cela ? Le voici. Le sel acide dissout les corps les plus solides. Ses parties, dit-on, doivent donc être raides. L'acide pique la langue sans la râcler comme le sel âcre. Ses parties sont donc aigues et piquantes. L'acide pénètre toujours les corps avec facilité ; il faut donc que les deux bouts soient pointus dans les parties de ce sel : on a raisonné de même sur la formation de ce sel. Quelques parties d'eau, a-t-on dit, collées les unes aux autres avec la terre et le feu, formaient les parties acides. On a arrangé diversement les parties aqueuses et les parties terreuses, pour mettre dans chaque partie deux pyramides qui se touchent par leur base : mais tout cela est sans preuve. Pour moi je ne donne aux parties acides que la figure que le microscope nous découvre, c'est-à-dire, de petites pointes.

« Par le sel alcali on entend un sel qui fait effervescence avec les acides, et qui se joint à eux. Le nom d'alkali vient d'une plante qu'on nomme Kali, de laquelle on tire un sel dont on fait le verre.

« Voici ce qu'ont dit sur la forme des parties de ce sel la plupart des philosophes modernes.

« L'alcali ou le sel âcre a une saveur brûlante et corrosive ; il faut donc que ses parties soient fort disposées au mouvement, et qu'elles soient armées de pointes, de même que la tête d'un chardon. Ces petites aiguilles qui sont plantées dans une petite boule, servent merveilleusement à les faire élever dans la distillation ; car elles sont comme autant de petits ailerons qu'elles présentent aux parties du feu qui les poussent, et à l'air qui les élève.

« La formation de ce sel, suivant ces philosophes à imagination, ne vient que de ce que les parties acides qui sont de petites aiguilles, enfilent les molécules terrestres ; ils en appellent à l'expérience qui fait voir que le sel acide joint avec quelque terre, forme un sel âcre. Après que ces parties hérissées se sont formées, il y en a plusieurs qui s'unissent. Comme leur figure est irrégulière, leurs interstices se remplissent de parties sulfureuses et terreuses ; de là que s'ensuit-il ? C'est qu'un sel alcali n'est jamais pur : si les pores sont remplis de parties terreuses, le sel ne pourra point s'élever, il se fondra plutôt : tel est le sel fixe de tartre et le sel lexiviel. Si les interstices sont remplis de parties sulfureuses, le sel s'élevera facilement, et sera volatil ; tel est le sel d'urine et de corne de cerf.

« Voilà des raisonnements qui demanderaient que quelques expériences les confirmât avant que de les exposer au public.

« Nous ne caractériserons ce sel que par les qualités que nous lui avons don-

nées : Nous dirons seulement que les sels âcres se fondent aisément exposés à l'air humide, parce qu'ils imbibent l'humidité de l'air.

« Lorsqu'ils sont ainsi fondus, on les nomme improprement huile : telle est l'huile de tartre par défaillance ; ces sels dissous et étendus dans le phlegme qui vient par la distillation. sont ce qu'on appelle esprits volatils, comme l'esprit du sang humain et de corne de cerf.

« Lorsque l'on mêle un sel acide avec un sel âcre, il s'en forme un sel qu'on nomme salé. Versez, par exemple, de l'esprit acide de nitre, ou de sel marin sur du sel de tartre, il s'en fait un sel salé qui tient du nitre ou du sel marin... ».

Cependant au milieu de toutes ces bizarreries, quelques lueurs de vérité étaient apparues. En 1620, Van Helmont avait annoncé le premier que chaque acide pouvait donner un sel par son union avec une base. Tachenius, en 1666, donna la définition suivante : « *Omnia sala in duas dividentur partes, in alcali nimirum et acidum* ». Pour Lémery *un sel salé est un mélange d'acide et d'alcali*, ou plutôt *un alcali soulé ou rempli d'acide.* Mais ces opinions n'obtinrent jamais l'assentiment de tous les chimistes ; en outre, les sels métalliques proprement dits restaient en dehors de ces définitions ; on les désignait généralement sous le nom de *vitriols.* En 1728, Geoffroy montra le premier que les véritables vitriols renfermaient de l'acide sulfurique, et qu'ils étaient de nature saline. Depuis lui, on s'habitua à ranger parmi les sels neutres, d'abord les sulfates métalliques ou vitriols, puis ensuite les sels métalliques en général.

Mais il faut arriver jusqu'à Rouelle pour trouver véritablement les premières vues saines sur les sels. En 1744, Rouelle, alors démonstrateur de chimie au Jardin du Roi, présenta à l'Académie un mémoire important sur les sels.

« La plupart des chymistes, dit Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels, il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractères de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils résistent à toute décomposition ; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcalis fixes, tels sont le sel marin et le nitre ; d'autres y joignent trois autres sels fournis par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire et le sel ammoniacal nitreux ; il y a eu d'autres chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines.

« Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir : j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

« Je joins ensemble toutes les substances salines. et je les unis en une seule classe. parce qu'elles ont des figures et des propriétés qui leur sont communes ; et, comme on le verra par la suite, ces sels, si on n'a égard qu'aux seuls phénomènes de la crystallisation sont susceptibles d'une division méthodique. »

Voici certainement un grand progrès. Ainsi Rouelle ne s'attache plus aux caractères de solubilité et de saveur : pour lui, un sel est formé par l'union d'un

acide avec une substance quelconque qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide.

Après avoir remarqué que tous les sels ont certaines propriétés communes, en même temps que des caractères propres et définitifs, Rouelle s'attacha à les distribuer suivant une classification méthodique.

Avant Rouelle, quelques chimistes avaient considéré les sels sous différents points de vue, sans y chercher les bases d'une classification. Ainsi Stahl s'était occupé de la forme de leurs cristaux, Lémery de leur solubilité, Guglielmini des phénomènes et des lois de leur cristallisation.

Rouelle réunit toutes ces circonstances et en déduisit, le premier, le principe de leur division méthodique.

« Je divise, dit-il, toute la classe des sels neutres en six sections; la distinction de ces sections est tirée des figures différentes des cristaux de ces sels, du temps de l'évaporation, pendant laquelle ils donnent des cristaux les plus grands et les plus parfaits; elle est aussi tirée de l'état solitaire de leurs cristaux, de leur façon de se grouper plusieurs ensemble, et de l'accroissement qu'ils prennent dans la suite de la cristallisation.

« Ces sections se divisent en genres, et les genres en espèces; je tire le caractère générique de l'acide qui est essentiel à plusieurs sels, par exemple, tous les sels formés par l'acide vitriolique qui sont dans une même section, forment un genre, et je tire le caractère spécifique de la base de chaque sel : ainsi l'acide vitriolique uni à un alcali fixe, à un alcali volatil, à une terre absorbante et à une substance métallique, fait autant d'espèces.

« La première section des sels moyens est formée par les sels dont les cristaux sont figurés en des espèces de petites lames ou écailles très minces.

« Ces cristaux sont solitaires, ils se forment séparés les uns des autres.

« De tous les sels ce sont ceux qui se cristallisent le plus tôt à la surface de leur liqueur; leurs cristaux les plus parfaits se forment par l'évaporation insensible (1).

« De tous les sels, ce sont ceux qui ont le moins d'eau dans leurs cristallisations, et qui en demandent une plus grande quantité pour être dissous; de là leur facilité à cristalliser.

« Je ne connais dans cette section jusqu'aujourd'hui, qu'un seul genre, qui est celui de l'acide vitriolique. Ces sels sont le sel séléniteux formé par l'union de l'acide vitriolique à une terre absorbante, tel qu'on le retire de plusieurs terres, comme de la terre glaise, de plusieurs substances végétales; le sel gypseux qui est formé par l'acide vitriolique uni à la terre du gypse, tel qu'on le re-

1. « Le premier degré de l'évaporation, dit Rouelle, que j'appelle l'*évaporation insensible*, commence lorsque la glace se fond, ou, si l'on veut, même plus tôt, et il s'étend jusque proche la chaleur, telle qu'est celle du soleil dans les beaux jours d'été. Le second degré de l'évaporation, que j'appelle l'*évaporation moyenne*, commence au degré de chaleur du soleil d'été, et va jusqu'à une chaleur telle que les vapeurs de l'évaporation soient très visibles et que l'on ne puisse pas tenir le doigt dans la liqueur. Le troisième degré de l'évaporation, que j'appelle l'*évaporation rapide*, commence où finit la moyenne et s'étend jusqu'à l'ébullition. »

tire du *caput mortuum* de l'eau-forte faite avec le vitriol et le sel narcotique de vitriol de M. Homberg.

« La seconde section est composée des sels neutres dont les cristaux sont des cubes, ou des cubes dont les angles sont tronqués ou des pyramides à quatre ou à six faces.

« Les cristaux sont solitaires, par des accroissements nouveaux ils changent de figures, ils en acquièrent de plus simples et de plus composés.

« Par l'évaporation insensible ils se cristallisent au fond de leurs dissolutions, par l'évaporation moyenne ils se cristallisent à la surface de leurs liqueurs, et leurs cristaux y prennent de l'accroissement et ils sont parfaits et réguliers ; par l'évaporation rapide ils donnent une pellicule, et par le refroidissement ils donnent peu de cristaux et mal figurés.

« Ces sels demandent moins d'eau pour être dissous que ceux de la première section.

« Le genre de l'acide vitriolique ne comprend que le tartre vitriolé ; le genre de l'acide du sel marin comprend le sel marin, le sel marin régénéré, le sel marin de l'urine ; le genre de l'acide nitreux comprend les deux sels formés par l'union de cet acide au mercure et au plomb ; le genre de l'acide végétal ne comprend que le tartre.

« La troisième section est celle des sels dont les figures sont tétraèdres, pyramidales, parallélipipèdes, rhomboïdes et parallélipipèdes-rhomboïdes, et dont les angles sont différemment coupés.

« Ces cristaux sont solitaires, il n'y en a que quelques-uns qui s'unissent deux ensemble par leurs bases ; ils changent de figures par de nouveaux accroissements ou par les circonstances de l'évaporation et du refroidissement.

« Par l'évaporation insensible ils donnent presque tous des cristaux les plus grands et les plus parfaits au fond de leurs dissolutions, par l'évaporation moyenne et la rapide ils donnent une pellicule, par le refroidissement leurs cristaux se forment au fond de la liqueur, et ils s'attachent aussi à la pellicule lorsqu'elle est forte ; ils sont confus et mal formés, si l'évaporation n'a été que légère; peu considérable, il se forme des cristaux à la surface de la liqueur, mais qui n'y restent que très peu, ils se précipitent bientôt.

« Les dissolutions de ces sels sont susceptibles d'une forte évaporation, parce qu'il entre beaucoup d'eau dans la formation de leurs cristaux.

« Le genre de l'acide vitriolique est formé par le vitriol de Mars, le vitriol de Vénus, par l'alun, par le borax, le vitriol blanc, l'acide vitriolique uni au zinc ; celui de l'acide nitreux par le nitre quadrangulaire, par le sel formé par l'union de l'acide nitreux à l'argent et au bismuth ; le genre de l'acide végétal est formé du sucre, du sel de Seignette, du tartre stibié et des cristaux du verdet.

« La quatrième section comprend les sels dont les cristaux sont des parallélipipèdes aplatis, dont l'extrémité est terminée par deux surfaces inclinées à l'opposite l'une de l'autre, de manière qu'elles forment une pointe et des angles aigus avec les grandes faces des parallélipipèdes.

« Ces sels se groupent plusieurs ensemble, et forment en s'approchant par leurs bases des espèces de houppes.

« Par l'évaporation insensible ils donnent leurs cristaux les plus grands et les plus réguliers; par l'évaporation moyenne et la rapide, ils ne donnent qu'une pellicule, et par le refroidissement de très petits cristaux.

« Ils ont beaucoup d'eau dans leur cristallisation, et ils en demandent très peu pour être dissous.

« Cette section ne comprend qu'un seul genre qui est celui de l'acide végétal, ces sels sont formés par l'union du tartre à un alcali fixe, à un alcali volatil, à une terre absorbante, au plomb, et le sucre de Saturne, ou l'acide du vinaigre uni au plomb.

« La cinquième section est formée des sels dont les cristaux ont peu de diamètre et qui sont très exhaussés, ce sont des espèces d'aiguilles, de prismes ou de colonnes à différentes surfaces.

« Leurs cristaux se forment au fond de leurs dissolutions, et ils se groupent en houppes ou espèces de buissons, ou sous d'autres formes régulières.

« Par l'évaporation insensible ils cristallisent presque tous mal, par l'évaporation moyenne et la rapide ils donnent une pellicule, et par le refroidissement lent, si l'évaporation a été peu considérable, ils donnent des cristaux parfaits et bien figurés, qui nagent d'abord sur la liqueur, mais qui se précipitent bientôt ; si l'évaporation a été forte les cristaux sont confus et mal figurés.

« Les sels du genre de l'acide vitriolique sont le sel ammoniacal vitriolique, le sel admirable de Glauber, le sel formé par l'union de l'acide vitriolique sulfureux volatil à un alcali fixe ; ceux du genre de l'acide du sel marin sont le sel ammoniac, le sublimé corrosif, le plomb corné; ceux du genre de l'acide nitreux sont le nitre, le sel ammoniacal nitreux ; ceux du genre de l'acide végétal sont l'acide du vinaigre uni à la craie, le sel volatil de succin.

« La sixième section est celle des sels dont les cristaux sont de très petites aiguilles, ou qui ont d'autres figures indéterminées.

« Ces sels ne se cristallisent point par l'évaporation insensible, par l'évaporation moyenne il y en a très peu qui se cristallisent ; ils demandent une forte évaporation jusqu'à être réduits en une consistance épaisse, et le refroidissement, alors ils donnent une pellicule et ils se cristallisent avec confusion.

« Lorsqu'on veut avoir de leurs cristaux bien figurés, il faut leur appliquer l'esprit de vin ou quelque autre moyen, parce qu'il y en a plusieurs qui sont solubles dans l'esprit de vin.

« Il faut peu d'eau à ces sels pour être dissous, ils attirent l'humidité de l'air et tombent en *deliquium.*

« Le genre de l'acide du sel marin renferme les sels formés par l'union de cet acide à une terre absorbante, au fer, au cuivre ; le genre de l'acide nitreux renferme les sels formés par l'union de cet acide à une terre absorbante, au fer et au cuivre ; le genre de l'acide végétal renferme les sels formés par l'union de l'acide du vinaigre à un alcali fixe, au fer, et les sels formés par l'union du tartre avec le fer et le cuivre. »

L'ordre des sections, comme on le voit, est fondé sur la forme des cristaux ; or cette considération, du moins en chimie, n'est pas primordiale, elle n'est qu'accessoire. Cette division en section est donc plutôt minéralogique que chimique,

Mais, comme l'a fait remarquer Cap, il faut reconnaître qu'elle mettait la minéralogie elle-même sur la voie d'une classification plus rationnelle, que cette science adopta plus tard : celle de la distribution des espèces minérales selon la composition chimique.

En 1754, Rouelle présenta à l'Académie un *Mémoire sur les sels neutres.* Il faut se rappeler qu'on appelait alors *sel neutre* tout produit, sous forme concrète ou cristalline, résultant de la combinaison d'un acide avec une base ; la désignation de *sel neutre* n'avait donc pas la même signification qu'aujourd'hui. Ce que nous appelons *sel neutre* se nommait alors *sel moyen* ou *parfait.* Dans ce mémoire, Rouelle annonça pour la première fois que certains sels étaient *acides*, d'autres *moyens*, et d'autres avec *excès de base.*

« J'entends, dit-il, par sel neutre qui a un excès ou une surabondance d'acide, un sel moyen qui, outre la juste quantité d'acide qui le met dans l'état neutre parfait, en a encore une nouvelle quantité. Il ne faut pas que cet acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de cet acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité : l'excès d'acide a aussi son point de saturation.

« Les sels qui ont excès d'acide sont très solubles, si on compare leur solubilité à celle du sel de leur même espèce qui n'a d'acide que le moins qu'il est possible. Plusieurs de ces sels attirent même l'humidité de l'air et tombent en *deliquium.*

« Ces sels changent en rouge la teinture bleue des violettes, ils font presque tous effervescence avec l'alcali fixe et l'alcali volatil...

« J'appelle sels neutres parfaits ou salés ceux dont le point de saturation est exact, et qui ont une juste quantité d'acide et un degré médiocre de solubilité. Tels sont les sels formés par la combinaison des acides avec les sels alcalis. Ces sels n'altèrent pas le sirop de violettes : de ce nombre sont le tartre vitriolé, le sel admirable de Glauber, le sel ammoniacal vitriolique ou sel secret de Glauber, le nitre, le nitre quadrangulaire, le sel ammoniacal nitreux, le sel marin, le sel marin régénéré par l'alcali fixe, le sel ammoniac, etc.

« La troisième classe est celle de ceux que j'appelle sels neutres avec le moins d'acide qu'il est possible, ou sels neutres très peu solubles ou même insolubles, comme la lune cornée. Ces sels ont très peu d'acide dans leur composition, de là leur peu de solubilité ; ils sont dans l'état neutre parfait ; la plupart n'altèrent pas le sirop de violettes, et ils ne font aucune effervescence avec l'alcali fixe ou le volatil. »

Ainsi, les sels neutres de Rouelle sont nos sels proprement dits ; ses sels neutres acides sont nos sels acides ; ses sels neutres basiques sont nos sous-sels ; et ses sels neutres parfaits, nos véritables sels neutres. A l'appui de cette distinction, il établit d'une manière très nette l'existence du sulfate acide de potasse et du sous-sulfate de mercure.

« L'union de l'acide vitriolique, dit-il, fournit deux sels neutres ; l'un est avec excès d'acide, l'autre en a le moins qu'il est possible et est au juste point de saturation. Cette union de l'acide vitriolique avec le mercure est connue sous le nom de turbith minéral. On fait ordinairement la dissolution du mercure par

l'acide vitriolique dans une retorte avec parties égales de mercure et d'huile de vitriol concentrée ; lorsqu'elle ne l'est pas assez ou en met un peu plus. Cet acide n'attaque le mercure que lorsqu'il est très concentré et bouillant. L'effervescence ou le mouvement de dissolution étant passé, on cesse le feu, et l'on trouve dans la retorte une masse blanche.

« Pour faire le turbith minéral, on prend cette masse saline ; étant à la cave elle tombe en *deliquium*; ou bien on la met dans un mortier de verre, on la broie et l'on y verse de l'eau bouillante. Il se sépare dans l'instant même une poudre jaune, qui est le turbith ou le mercure précipité jaune.

« Cette poudre jaune n'est point un précipité, c'est un véritable sel neutre qui n'a d'acide que le moins qu'il est possible : la liqueur qui reste après la précipitation n'est pas l'acide pur séparé d'avec le mercure, comme on l'a cru; au contraire, elle contient du mercure uni à l'acide vitriolique, comme l'a déjà observé Kunckel, mais avec excès d'acide. Il tombe en *deliquium* lorsqu'on l'expose à la cave...

« Le tartre vitriolé, formé par l'union de l'acide vitriolique et de l'alcali fixe, est capable de prendre un excès d'acide. Entre plusieurs moyens que j'ai tenté pour m'assurer du point de saturation de son excès d'acide, la distillation est celui auquel je m'en suis tenu. J'ai traité ensemble au feu de reverbère, dans une retorte, quatre onces de tartre vitriolé et deux onces de bonne huile de vitriol ordinaire ; quand on verse l'huile de vitriol sur le tartre vitriolé réduit en poudre, ils s'échauffent fortement et il s'excite un mouvement.

« Afin de m'assurer si ce mouvement n'était pas occasionné par l'eau de la cristallisation du tartre vitriolé, j'ai desséché ce sel parfaitement; ensuite je l'ai mêlé avec l'huile de vitriol, et tous deux se sont échauffés de même : c'est donc ici une effervescence qui est causée par l'union de l'excès d'acide avec ce sel. Cette distillation ne présente rien que d'ordinaire : j'ai tenu la retorte rougie pendant une heure entière, lorsque les vapeurs blanches ont cessé, pour être sûr qu'il ne passait plus d'acide. La masse saline qui s'est trouvée dans la retorte a fondu ; elle pesait cinq onces un gros : la liqueur qui a passé dans le récipient pesait six gros ; je n'ai perdu qu'un gros. La cessation des vapeurs est donc une marque sûre du point de saturation de la surabondance d'acide vitriolique.

« Ce sel change en rouge la teinture des violettes ; il fait une vive effervescence avec les alcalis fixes et les volatils. On sait que le tartre vitriolé qui est dans le juste point de saturation ne change pas la couleur des violettes, et ne souffre aucune altération avec l'alcali fixe et le volatil. »

« Cette distinction toute nouvelle, dit Cap, que Rouelle venait de faire des sels en trois classes, selon l'équilibre ou la prédominance des corps composants, était, à coup sûr, l'un des plus grands pas qu'eût fait la chimie depuis l'apparition des tables de Geoffroy.

Son mémoire contenait, en outre, des généralités qui se rapportaient à chacune de ces classes, et une multitude de faits à l'appui des principes qu'il venait d'établir ; ce qui n'empêcha pas ces vues si remarquables d'être vivement attaquées par les chimistes contemporains. »

Baumé, qui généralement se range toujours du côté de l'erreur, fut un adversaire opiniâtre, qui s'éleva avec force contre les opinions de Rouelle. Baumé soutenait que des trois classes de sels neutres distingués par Rouelle, une seule était fondée, celle des sels neutres parfaits; il n'admettait point de combinaisons particulières qui continssent un excès d'acide ou un excès de base. Toutes celles que l'on citait comme exemples à l'appui des opinions de Rouelle ne résultaient, suivant lui, que d'un simple mélange d'un sel neutre parfait avec de l'acide libre ou une base libre ; si bien qu'il aurait suffi d'enlever, soit par des lavages, soit par tout autre moyen analogue, cet acide libre ou cette base libre qui était mélangé avec le sel, pour que celui-ci revînt à l'état de neutralité parfaite. Rouelle le combattit vivement, mais il eut beaucoup de peine à faire admettre ses idées.

Jusqu'à Lavoisier on avait considéré les chaux métalliques comme de véritables corps simples; par son analyse des phénomènes de la combustion, ce savant illustre démontra qu'elles résultaient au contraire de l'union de l'oxygène avec les métaux. Il prouva, en outre, que ces oxydes entraient toujours dans la constitution des sels, même lorsque le sel paraissait résulter de l'union directe du métal avec un acide. Il donna donc la définition suivante : « Un sel est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide. » Il admit, de plus, que les sels alcalins et terreux avaient une constitution comparable à celle des sels métalliques.

« Les substances acidifiables, dit Lavoisier, en se combinant avec l'oxygène, et en se convertissant en acides, acquièrent une grande tendance à la combinaison; elles deviennent susceptibles de s'unir avec des substances terreuses et métalliques, et c'est de cette union que résultent les sels neutres.

« Les acides peuvent donc être regardés comme de véritables principes salifiants, et les substances auxquelles ils s'unissent pour former des sels neutres, comme des bases salifiables. C'est précisément de la combinaison des principes salifiants avec les bases salifiables dont nous allons nous occuper dans cet article,

« Cette manière d'envisager les acides ne me permet pas de les regarder comme des sels, quoiqu'ils aient quelques-unes de leurs propriétés principales, telles que la solubilité dans l'eau, etc. Les acides résultent d'un premier ordre de combinaisons; ils sont formés de la réunion de deux principes simples, ou au moins qui se comportent à la manière des principes simples, et ils sont par conséquent, pour me servir de l'expression de Stahl, dans l'ordre des mixtes. Les sels neutres, au contraire, sont d'un ordre autre de combinaisons, ils sont formés de la réunion de deux mixtes, et ils rentrent dans la classe des composés.

« Je ne rangerai pas non plus, par la même cause, les alcalis ni les substances terreuses, telles que la chaux, la magnésie, etc., dans la classe des sels, et je ne désignerai par ce nom que des composés formés de la réunion d'une substance simple oxygénée avec une base quelconque. »

Les bases salifiables sont, d'après Lavoisier :

La potasse ;
La soude ;
L'ammoniaque ;
La chaux ;
La magnésie;
La baryte;
L'aluminine;
Et toutes les substances métalliques.

« Telles sont les bases salifiables, c'est-à-dire susceptibles de se combiner avec les acides, et de former des sels neutres. Mais il faut observer que les alcalis et les terres entrent purement et simplement dans la composition des sels neutres, sans aucun intermède qui serve à les unir ; tandis qu'au contraire les métaux ne peuvent se combiner avec les acides, qu'autant qu'ils ont été préalablement plus ou moins oxygénés. On peut donc rigoureusement dire que les métaux ne sont point dissolubles dans les acides, mais seulement les oxydes métalliques. Ainsi, lorsqu'on met une substance métallique dans un acide, la première condition pour qu'elle puisse s'y dissoudre, est qu'elle puisse s'y oxyder, et elle ne le peut qu'en enlevant de l'oxygène, ou à l'acide, ou à l'eau, dont cet acide est étendu : c'est-à-dire, en d'autres termes qu'une substance métallique ne peut se dissoudre dans un acide, qu'autant que l'oxygène qui entre, soit dans la composition de l'eau, soit dans celle de l'acide, a plus d'affinité avec le métal, qu'il n'en a avec l'hydrogène ou la base acidifiable ; ou, ce qui revient encore au même, qu'il n'y a dissolution métallique, qu'autant qu'il y a décomposition de l'eau ou de l'acide. »

La conception de Lavoisier avait quelque chose de trop absolu. Il avait admis, en effet, que l'oxygène entrait dans la composition de tous les acides.

Berthollet, en 1789, démontra que les acides cyanhydriques et sulfhydrique ne renferment pas d'oxygène. C'étaient, il est vrai, des acides faibles, à peine dignes de ce nom ; aussi cette exception ne sembla-t-elle pas infirmer la règle. Mais l'acide muriatique était regardé encore comme un acide oxygéné ; en se combinant avec les alcalis et les oxydes il formait, croyait-on, des muriates. En 1809, Gay-Lussac et Thénard reconnurent que l'acide muriatique ne forme pas de sels en s'unissant intégralement aux oxydes, que cette combinaison est toujours accompagnée de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, laquelle renferme tout l'oxygène de l'oxyde. Suivant ces chimistes, cette eau était combinée avec l'acide muriatique, qui ne pouvait pas exister à l'état anhydre. Le chlore était alors considéré comme un acide muriatique anhydre oxygéné ; l'acide muriatique anhydre était envisagé comme un composé d'oxygène et d'un radical inconnu ; enfin le gaz muriatique n'était lui-même qu'un hydrate de l'acide muriatique. En 1810, Davy considéra les muriates anhydres comme formés par l'union des métaux avec un corps simple, le chlore. Ainsi apparaît pour la première fois cette idée, qu'il existe deux espèces de sels, les uns renfermant de l'oxygène, les autres dépourvus d'oxygène. Elle ne fut pas immédiatement adoptée, beaucoup

de chimistes gardant l'opinion que l'acide muriatique était l'hydrate d'un acide oxygéné hypothétique, qui perd son eau en s'unissant aux oxydes. Gay-Lussac et Thénard défendaient encore cette opinion en 1811 ; mais dès 1812, ils se ralliaient à l'hypothèse de Davy.

Gay-Lussac décrivit en 1814 les combinaisons de l'iode avec les métaux, et en 1815 les composés du cyanogène avec les métaux ; ces composés avaient l'apparence de véritables sels. L'existence de sels non oxygénés ne pouvait guère plus être mise en doute. Cependant Berzélius, fidèle à la doctrine de Lavoisier, refusait encore de considérer le sel marin et ses congénères comme de véritables sels.

« Un sel, écrivait-il en 1820, est une combinaison d'un acide avec un alcali, une terre ou un oxyde métallique ». Les chlorures ne rentraient point dans cette définition. « Les muriates ne sont point des sels dans cette théorie ; par exemple le sel marin n'est pas une combinaison de soude avec un acide, mais bien un composé de chlore et de sodium. En conséquence, le muriate de soude ou sel marin qui, d'après sa ressemblance générique avec d'autres sels a donné lieu à l'extension de ce mot à la classe entière des sels, n'est plus un sel ».

Etant admise la définition de Lavoisier, cette conclusion était logique ; elle devait naturellement s'étendre aux iodures, aux sulfures et aux cyanures. Pourtant, en ce qui concerne ces derniers composés, Berzélius était moins affirmatif. Mais le chimiste suédois fut amené bientôt à d'autres vues par sa découverte des *sulfosels* (1825). Certains sulfures peuvent s'unir entre eux en donnant naissance à des composés dans lesquels l'un des sulfures joue le rôle d'acide, et l'autre celui de base. Le premier était un *sulfide*, l'autre un *sulfure*, et le produit de leur combinaison un *sulfosel*. Ainsi, le sulfide arsénieux, en s'unissant au sulfure de potassium, forme le sulfarsénite de potassium. Ces composés sont comparables en tous points aux sels oxygénés, pourtant l'oxygène y fait défaut ; il est remplacé par le soufre. Ayant ainsi acquis la preuve que l'oxygène n'entre pas nécessairement dans la constitution des sels, il modifia ses premières idées et se rallia à celles de Davy.

Dans son *Traité de chimie*, Berzélius, après avoir rappelé la définition : *Le sel est la combinaison d'un acide avec une base*, fait ensuite les réflexions suivantes :

« On croyait alors que le prototype des sels, le sel marin, se compose de soude et d'un acide, l'acide chlorhydrique. On ignorait encore que, par exemple, l'arséniate, le tungstate, le molybdate, etc., alcalins, quand on traite leurs solutions par le sulfide hydrique, donnent des composés salins, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un égal nombre d'atomes de soufre. La simple définition, d'après laquelle un sel était la combinaison d'une oxybase avec un oxacide, ne suffisait donc plus ; mais comme les sulfures électro-positifs reçurent le nom de sulfobases, et les sulfures électro-négatifs celui de sulfacides (sulfides), la définition était encore applicable au cas cité ; on eut ainsi deux classes de sels, les oxysels et les sulfosels. Cependant, on avait reconnu que la définition citée n'était nullement applicable au sel marin, le prototype des sels ; car on avait constaté que ce sel se compose de deux éléments, le sodium et le chlore. Il est vrai qu'on essaya, pendant très longtemps, de faire considérer le sel marin, au

moins en dissolution, comme une combinaison de soude avec l'acide chlorhydrique ; mais cette manière de voir fut à la fin rejetée. D'après la définition admise, le sel marin, ainsi que tous les sels de composition analogue, n'appartenaient plus à la classe des sels ; et, malgré la ressemblance que le sel marin offre, dans ses propriétés, avec beaucoup d'autres sels, et surtout avec ceux à base alcaline, un grand nombre de chimistes aimèrent mieux ne pas le compter au nombre des sels que de modifier la définition selon les nouvelles connaissances acquises sous ce rapport.

« Les corps qui résultent de la combinaison d'un seul et même métal, d'un côté avec les substances halogènes (chlore, brome, iode, fluor), de l'autre avec l'oxygène et les oxacides, ont entre eux tant d'analogie, que tous ceux qui ne se laissent pas dominer par une opinion préconçue, doivent les ranger dans une même classe de corps, comme, par exemple, le chlorure de sodium, le sulfate, le nitrate, l'acétate, etc., cuivriques. Il était donc évident que la définition devait s'adapter aux rapports tirés de l'analogie naturelle de ces corps ; enfin, que les combinaisons des métaux avec les substances halogènes devaient être comprises parmi les sels.

« Ainsi donc, d'après une définition moins restreinte et plus large, on considérera comme sels, *soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps halogène simple ou composé, soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps amphigène et un radical électro-négatif, simple ou composé.*

« Nous aurons ainsi deux classes de sels : 1° les *sels haloïdes*, qui sont formés de deux éléments, dont l'un est un corps halogène, et 2° les *sels amphides*, qui sont formées de trois éléments dont l'un est un corps basigène. Nous comptons au nombre des corps basigènes les quatre éléments suivants : oxygène, soufre, sélénium et tellure. La deuxième classe admet donc quatre sections, comprenant les oxysels, les sulfosels, les sélénisels et les tellurisels. »

Pour Lavoisier, la combinaison chimique résulte de l'union de deux éléments simples ou composés. Ce fait est évident pour les corps formés par les combinaisons de deux éléments, tels que les acides, les sulfures, les oxydes ; ce sont là des composés binaires de premier ordre. On peut également considérer les composés plus complexes comme renfermant deux groupes distincts plus simples, entre lesquels s'exerce l'affinité ; ainsi on peut supposer que l'oxygène du sulfate de baryte, par exemple, est réparti entre le baryum et le soufre, et que ce sel contient tout formés la baryte et l'acide sulfurique $BaO.SO^3$. Les sels oxygénés, provenant de l'agrégation de deux composés binaires de premier ordre, sont eux-mêmes des composés binaires de second ordre. La binarité est donc la base de tous les phénomènes chimiques. Lavoisier considère donc les bases et les acides comme conservant leur constitution première lorsqu'ils entrent en combinaison pour former des sels, seulement l'eau de constitution de la base ou de l'acide se trouve chassée par la combinaison de l'acide avec la base. Les réactions d'une base anhydre sur un acide hydraté, ou celle d'un acide anhydre sur une base hydratée doivent s'écrire ainsi :

$$SO^3.HO + BaO = BaO.SO^3 + HO$$
$$SiO^3 + KO.HO = KO.SiO^3 + HO.$$

Cette hypothèse de Lavoisier porte le nom de *système dualistique*.

« Berzélius fut le champion le plus résolu du dualisme, dit M. Rousseau, dans l'*Encyclopédie chimique* (Tome III, 1re partie). La découverte du rapport constant entre l'oxygène de la base et celle de l'acide, dans les sels d'un même genre, lui permit d'exprimer leur composition par des formules conformes aux idées dualistiques. Ainsi, le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide étant 1 : 3 dans les sulfates, 1 : 5 dans les azotates, 1 : 7 dans les perchlorates, on peut représenter symboliquement la composition de ces sels par la notation suivante :

$$RO.SO^3, RO.AzO^5, RO.ClO^7.$$

« Berzélius appuyait cette interprétation sur la théorie électro-chimique dont il avait emprunté les bases à Davy et à Schweigger. Pour lui, les atomes des éléments sont bipolaires et contiennent des quantités inégales d'électricité négative et positive. Dans l'acte de la combinaison ils se rapprochent par leurs pôles opposés, dont les électricités de nom contraire s'équilibrent réciproquement. Mais les quantités d'électricité prédominantes ne sont pas égales pour les divers éléments ; il en résulte que le composé provenant de leur union retient un excès de l'une ou de l'autre électricité. Par exemple, la quantité d'électricité négative de l'oxygène étant supérieure à la quantité d'électricité positive du soufre, l'acide sulfurique sera électro-négatif ; les métaux alcalins, qui possèdent au plus haut degré le caractère électro-positif, donneront avec l'oxygène des oxydes éminemment électro-positifs. Les propriétés acides résident donc dans les corps électro-négatifs, et les propriétés basiques n'apparaissent que dans les composés électro-positifs. Les éléments qui occupent les positions les plus extrêmes dans la série électro-chimique sont précisément ceux dont les combinaisons oxygénées constituent les acides forts et les bases fortes.

« Cette manière de voir semblait corroborée par l'action de l'électricité sur les sels alcalins. Vient-on à faire passer un courant dans une solution de sulfate de soude, on obtient de l'acide sulfurique au pôle positif, et de la soude au pôle négatif. Le dépôt métallique qui se forme sur l'électrode négative, dans l'électrolyse d'un sel de cuivre ou d'argent, serait dû, d'après Berzélius, à une réduction ultérieure de l'oxyde par le courant. Inutile d'ajouter que cette interprétation n'a pu tenir devant les faits. En réalité, le métal est toujours mis à nu dans l'électrolyse ; mais, quand il fait partie des éléments classés par Thénard dans la première section, il s'oxyde aussitôt en présence de l'eau en donnant naissance à un alcali. L'argument le plus puissant parmi ceux que Berzélius invoquait en faveur de la théorie dualistique s'est ainsi retourné contre son auteur. »

En 1815, Davy regardait l'hydrogène comme jouant un rôle prépondérant dans les acides, par la faculté qu'il possède de s'échanger contre un métal.

« J'ai voulu faire ressortir, dit-il à la fin de son *Mémoire sur un composé solide d'iode et d'oxygène*, le caractère acide de l'oxiodine (acide iodique) combiné avec l'eau, sans appliquer le nom d'acide au composé solide sec. Il n'est pas du tout improbable que l'action de l'hydrogène dans l'eau combinée, est liée aux pro-

priétés acides de ce composé, car cet acide peut être regardé comme une combinaison triple d'iodine (iode), d'hydrogène et d'oxygène, un oxiode d'hydrogène, et il est possible que l'hydrogène ait la même part dans le caractère de l'acide que le potassium, le sodium ou les bases métalliques dans les oxiodes; et comme l'hydrogène combiné avec l'iodine, forme un acide très puissant, et que cet acide resterait en supposant qu'on enlevât tout l'oxygène à l'acide oxiodique, on peut très bien supposer qu'il doit avoir de l'influence dans la production de l'acidité de la nouvelle substance en dissolution dans l'eau. »

Quelques mois plus tard (4 mai 1815) il revint sur la même question dans son *Mémoire sur l'action des acides sur les chlorates* : « Il paraît que, dit-il, quoique cette substance (euchlorine) contienne quatre proportions d'oxygène, elle n'est pas acide ; et d'après cela il est probable que l'acide liquide composé de chlore, d'oxygène et d'eau, que M. Gay-Lussac appelle acide chlorique, doit son pouvoir acide à la combinaison de l'hydrogène, et qu'il est analogue aux autres hyperoxymuriates (chlorates), qui sont des composés triples de bases inflammables, de chlore et d'oxygène dans lesquels la base et le chlore déterminent le caractère du composé. Le muriate de potasse (chlorure) est un corps parfaitement neutre, et il demeure encore neutre par l'addition de six proportions d'oxygène. L'acide muriatique (chlore et hydrogène) est un acide puissant; et en admettant les rapports ci-dessus établis, il ne doit plus perdre ses propriétés acides par l'addition de six proportions d'oxygène...... Nous savons que le chlore est susceptible d'être converti en un acide puissant par l'hydrogène, et, partout où ce principe existe, ses propriétés énergiques ne doivent pas être perdues de vue ; et tous les faits nouveaux confirment cette opinion, que j'ai plus d'une fois soumise à la considération de la Société Royale, savoir que l'acidité ne dépend pas d'une substance élémentaire *particulière*, mais bien de combinaisons particulières de différentes substances. »

En 1816, Dulong développa les idées de Davy. Il rapprocha les acides oxygénés des hydracides. Pour lui, ces deux groupes renferment de l'hydrogène, combiné dans les uns à un corps simple, dans les autres à un radical composé qui se comporte comme un corps simple. Ce radical subsiste dans les oxysels : le métal y a pris la place de l'hydrogène. Dulong s'appuyait surtout sur la décomposition de l'oxalate d'argent, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique et en argent métallique. Il représente l'acide oxalique $C^2O^3.HO$, par la formule C^2O^4H, c'est-à-dire qu'il considère cet acide comme de l'hydracide d'acide carbonique ; il regarde tous les oxalates comme constitués par la combinaison de l'acide carbonique avec un métal C^2O^4,M^2. Quand on neutralise l'acide par un oxyde, il se fait un double échange : le métal vient remplacer l'hydrogène, qui forme de l'eau avec l'oxygène de la base. A l'appui de sa théorie, il fait remarquer que l'oxalate d'argent $C^2O^3.AgO$ se dédouble par la calcination comme s'il avait pour formule $C^2O^4Ag^2$, car il dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'argent métallique.

En 1837, Liebig essaya de tirer les idées de Davy et de Dulong du discrédit dans lequel elles étaient tombées. « J'ose à peine avouer, dit-il dans son *Mémoire sur la constitution des acides organiques*, que je me suis efforcé, depuis des

années, à trouver des arguments en faveur de cette hypothèse, qui, dans mon opinion, présente une haute signification, si erronée et absurde qu'elle paraisse. En effet, elle établit un lien harmonique entre toutes les combinaisons chimiques, en renversant les barrières que nous avions établies entre les combinaisons appartenant aux sels oxygénés et aux sels haloïdes......

« L'acide sulfurique hydraté est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxydes métalliques. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

« Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydrosulfurique (sulfhydrique), seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène.

$$S + H^2$$
$$SO^4 + H^2.$$

« Dans cet acide, l'hydrogène est remplacé par les métaux ; le sulfate de potasse est :

$$SO^4 + K.$$

« Dès le premier abord cette formule se distingue par quelque chose d'extraordinaire. Le potassium possède une affinité si puissante pour l'oxygène, que nous ne pouvons nous le représenter comme tel dans le sulfate de potasse.

« Ceci est tout simplement une affaire d'habitude, car nous sommes accoutumés à continuer à un corps dans ses combinaisons les propriétés que nous lui connaissons à l'état libre. S'il était possible de prouver que dans le sulfate de potasse il existe réellement de l'acide sulfurique et de la potasse, ce serait un jeu d'esprit ridicule que de présenter une autre formule indigne du moindre examen. Mais nous ne connaissons pas l'état dans lequel se trouvent les éléments de deux corps composés ; dès qu'ils sont combinés, nous ne savons plus comment leurs parties constituantes sont coordonnées. L'arrangement dans lequel nous nous les représentons est tout-à-fait conventionnel ; il est sanctionné par l'habitude, par l'opinion dominantes...

« La théorie de Davy naquit de la manière dont se comportent le chlorate et l'iodate de potasse, de la décomposition de ces sels à une haute température en oxygène et en chlorure ou iodure de potassium sans que la neutralité cesse. Davy crut pouvoir en conclure que le potassium n'est pas contenu dans ce sel à l'état d'oxyde ; nous savons en particulier, par rapport à l'iodate de potasse, que la potasse n'est pas décomposée par l'iode, que l'oxygène n'est pas éliminé par l'iode. Davy conclut ainsi : l'acide muriatique est un combinaison de chlore et d'hydrogène,

$$Cl^2 + H^2$$

« Le radical de l'acide hydrochlorique peut prendre un ou plusieurs atomes d'oxygène sans que la capacité de saturation de l'acide change ; car, selon lui,

cette capacité de saturation dépend uniquement de l'hydrogène de l'acide qui se trouve hors du radical.

Acide hydrochlorique	$Cl^2 + H^2$
Acide hypochloreux	$Cl^2O^2 + H^2$
Acide chloreux	$Cl^2O^4 + H^2$
Acide chlorique	$Cl^2O^6 + H^2$
Acide perchlorique	$Cl^2O^8 + H^2$

« Les *acides* seraient ainsi certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles les métaux peuvent se substituer à l'hydrogène.

« Les *sels neutres* sont les combinaisons de même classe dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal. Les corps que nous nommons maintenant acides anhydres, n'acquièrent la propriété de former des sels avec les oxydes métalliques que par l'addition de l'eau, ou bien ce sont des combinaisons qui décomposent les oxydes à une haute température. Par le contact d'un acide avec un oxyde, l'hydrogène se sépare généralement sous forme d'eau; il est tout-à-fait indifférent pour la constitution de la nouvelle combinaison, de quelle manière cette eau est formée ; dans beaucoup de cas elle proviendra de la réducti on de l'oxyde, dans d'autres elle peut se former aux dépens des éléments de l'acide : c'est ce que nous ne savons pas.

« Nous savons seulement que sans eau il ne se forme pas de sel à la température ordinaire, et que la constitution des sels est analogue à celle des combinaisons hydrogénées que nous nommons acides.

« Le principe de la théorie de Davy, celui qu'il faut toujours garder en vue pour en former un jugement exact, est celui-ci : Davy fait dépendre la capacité de saturation d'un acide de l'hydrogène ou d'une partie de l'hydrogène qu'il contient, et si on l'appelle la somme des autres éléments, le radical de l'acide, sa composition n'a pas l'influence la plus éloignée sur la capacité de saturation.

« Prenons l'hydrogène sulfuré : faisons entrer dans le radical de l'oxygène, du soufre et de l'oxygène dans les proportions les plus variées, la capacité de saturation reste toujours la même.

$S+H^2$	Acide hydrosulfurique ;
SO^2+H^2	Acide sulfureux ;
SO^4+H^2	Acide sulfurique ;
$S^2O^2+H^2$	Acide hyposulfureux
$S^2O^6+H^2$	Acide hyposulfurique ;
$SO^5N^2+H^2$	Acide nitrosulfurique ;
$S^2Cy^2+H^2$	Acide hydrosulfocyanique ;
$S^2C^2+H^2$	Acide sulfocarbonique.

Gerhardt, un peu plus tard, accepta et développa les idées de Davy, de Dulong et de Liébig. « Nous appellerons sels, dit-il, ou corps binomes, tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique et l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition. »

Mais, pour lui, cette binarité n'est qu'apparente, le métal ou l'hydrogène ne peuvent être ainsi envisagés séparément du radical auxquels ils sont unis que par une abstraction de l'esprit. En réalité un sel n'est plus un composé renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquel un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène. Il opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons, au lieu de se faire par addition, se produisent par substitution.

« Généralisant les vues que MM. Dumas et Laurent avaient émises au sujet des combinaisons organiques, dit Wurtz, Gerhardt envisagea tous les sels en général, tous les acides, tous les oxydes de la chimie minérale, comme constituant des molécules uniques formés d'atomes dont quelques-uns peuvent être échangés par voie de double décomposition. Au point de vue dualistique il opposa donc le point de vue *unitaire*, à l'idée de combinaisons résultant d'une *addition* d'éléments, celle de composée formée par *substitution*. Un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement, par double décomposition, contre une quantité équivalente de métal. De cet échange résulte un sel. Comment les choses se passent-elles lorsque l'acide nitrique réagit sur la potasse? L'atome de potassium de cette base, qui est un hydrate, va prendre la place de l'atome d'hydrogène de l'acide nitrique : il se forme du nitrate de potassium et de l'eau, car l'hydrogène qui a abandonné l'acide nitrique est nécessaire et suffit exactement pour former de l'eau avec les éléments de l'hydrate de potassium dont s'est séparé le potassium. C'est donc une double décomposition qui s'est accomplie ; 2 molécules sont entrées en réaction : l'acide nitrique et l'hydrate de potassium ; 2 nouvelles molécules en sont sorties : le nitrate de potassium et l'eau. Le cas est un peu différent pour l'acide acétique et pour l'oxyde d'argent : celui-ci renferme 2 atomes d'argent et 1 seul atome d'oxygène. 2 molécules d'acide acétique doivent donc intervenir dans la formation de l'acétate d'agent. Chacune d'elle cède 1 atome d'hydrogène à l'oxygène de l'oxyde d'argent pour former de l'eau, et les 2 atômes d'argent, se séparant l'un de l'autre, vont se substituer à l'hydrogène dans les 2 molécules d'acide acétique ; il se forme ainsi 2 molécules d'acétate d'argent. Il résulte de tout cela que les acides et les sels offrent la même constitution, les premiers étant des sels d'hydrogène, les autres des sels de métal.

« Gerhardt est donc entré dans les idées qui avaient été énoncées avant lui, mais il les a faites siennes, non-seulement par les modifications introduites dans la notation, mais encore par le caractère même de ses définitions et de ses formules unitaires. Un sel n'est plus un composé binaire, renfermant d'un côté un radical oxygéné, de l'autre, un métal ; c'est un tout, c'est un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène.

« Comment les atomes sont-ils placés dans la molécule du sel? Gerhardt n'aborde pas cette question, car il ne croit pas qu'on puisse la résoudre. « On « admet, disait-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et

« ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur ce fait que beaucoup de sels se « forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est « mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'u- « nissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse. » D'après Gerhardt, l'arrangement qu'affectent les atomes dans un composé complexe est inaccessible à l'expérience et défie le raisonnement. C'est donc une vaine entreprise que de définir les corps d'après leur constitution ; tout ce qu'on peut tenter, c'est de les classer d'après leurs fonctions et leurs métamorphoses. Pour exprimer ces dernières d'une manière correcte, il suffit de représenter la composition des corps par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules. »

Tous les chimistes n'ont pas adopté les vues de Gerhardt; nous avons déjà énoncé les objections faites à la théorie unitaire (voir tome Ier), il est donc inutile d'y revenir ici. Avant de terminer, nous rapporterons cependant les réflexions suivantes de M. Rousseau.

« A la suite de la découverte de la polyatomicité de l'acide phosphorique, de la glycérine, des sucres, des glycols, on invoqua, pour expliquer cette curieuse propriété, l'existence de radicaux non saturés, et on désigna ces êtres fictifs sous le nom de glycéryle, de phosphoryle, de surfuryle, de carbonyle, d'hydroxyle, etc. Cette première étape fut bientôt franchie, et l'idée de saturation et d'atomicité fut étendue aux éléments eux-mêmes, qu'on classa en mono, bi, tri, tétra-atomiques. Enfin, développant ce nouveau point de vue, on ne tarda pas à remplacer les formules typiques par des formules schématiques, dites de *constitution*, dans lesquelles sont figurées les *liaisons* qu'on suppose exister entre les divers éléments. Depuis quelques années, des figures géométriques compliquées à l'aide desquelles on prétend représenter les groupements des atomes dans les molécules, encombrent les pages de certains recueils périodiques, de ceux-là surtout qui se publient en langue allemande, et rappellent ainsi, par leurs assemblages bizarres de lettres, de lignes doubles et triples, d'héxagones garnis à leurs sommets d'appendices cartériformes, l'aspect des vieux grimoires cabalistiques plutôt que l'apparence de traités de science moderne. Singulière évolution d'une théorie qui, née d'une réaction contre les conséquences absurdes du dualisme, est arrivé, par un enchaînement fatal, à dépasser les aberrations de la doctrine qu'elle était destinée à battre en brèche.

« Le problème de la chimie est aujourd'hui changé. Renonçant définitivement à ces considérations métaphysiques, en dehors de toute vérification expérimentale, sur la position relative des atomes dans la molécule, la science actuelle s'attache surtout à la mesure des actions réciproques des éléments, d'après les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. Or, d'après le principe de l'équivalence thermique des transformations chimiques, la quantité de chaleur dégagée pour amener un système de corps simples à un état final déterminé est indépendant des états intermédiaires. Peu importent à ce point de vue les conjectures que l'on peut faire sur la nature des réactions qui président

à la combinaison des sels et des acides. La chaleur dégagée est identique dans l'hypothèse : soit d'une double décomposition entre les éléments de la base et ceux de l'acide, soit d'un déplacement de l'eau de l'hydrate acide par la base.

« On peut donc employer indifféremment les formules qui correspondent à l'une et à l'autre théorie, suivant que l'on envisage la composition brute du sel, ou que l'on veut mettre en évidence la base ou l'eau basique qu'il renferme.

Dissolutions salines. — On a longtemps considéré les phénomènes de dissolution comme purement mécaniques. « Les uns, dit Chaptal, ont supposé des étuis dans le dissolvant, des pointes dans le corps dissous. Newton admet des pores dans l'eau, dans lesquels les sels vont se nicher, et explique ainsi pourquoi l'eau n'augmente pas de volume en proportion du corps dissous. Gassendi suppose des pores de diverses formes pour concevoir comment l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre d'autres d'une nouvelle espèce. »

Musschenbroek explique la dissolution des sels dans l'eau de la façon suivante :

« Tous les sels se fondent dans l'eau, parce que les parties salines attirent fortement les parties aqueuses ; celles-ci, cédant à la force qui les maîtrise, se jettent avec violence contre les parties salines, pénètrent dans leurs pores, écartent leurs parties solides les unes des autres, et surmontent la cohésion qu'elles ont entre elles ; de là les parties salines se séparent de la masse qu'elles formaient ; ces parties, attirées par les molécules d'eau latérales qui se présentent, commencent à se mouvoir, en suivant la diagonale d'un parallélogramme construit sur la direction des forces attractives, et s'écartent davantage de la masse de sel qu'elles abandonnent ; de sorte qu'elles se jettent, et qu'elles se répandent dans le dissolvant, qu'elles s'assimilent avec lui et nagent dans toute son étendue. La vertu attractive produit donc alors entre ces parties un mouvement qui n'existait point avant l'opération ; ce mouvement subsiste jusqu'à ce que toute la masse de sel soit fondue, et que ses parties, séparées les unes des autres, se soient également distribuées dans toute l'étendue du dissolvant, dans lequel elles flotteront et demeureront suspendues, quoiqu'elles soient spécifiquement plus pesantes que le liquide qui les soutient ; à moins que ces parties, venant à s'unir entre elles et à former de trop grandes masses, n'acquièrent un poids considérable, propre à surmonter la force attractive du dissolvant qui les soutient. »

Lavoisier a établi une différence entre la solution et la dissolution : « On a longtemps confondu en chimie, dit-il, la solution et la dissolution, et l'on désignait par le même nom la division des parties d'un sel dans un fluide tel que l'eau, et la division d'un métal dans un acide. Quelques réflexions sur les effets de ces deux opérations feront sentir qu'il n'est pas possible de les confondre.

« Dans la solution des sels, les molécules salines sont simplement écartées les unes des autres, mais ni le sel, ni l'eau n'éprouvent aucune décomposition, et on peut les retrouver l'un et l'autre en même quantité qu'avant l'opération. On

peut dire la même chose de la dissolution des résines dans l'alcool et dans les dissolvants spiritueux.

« Dans la dissolution des métaux, au contraire, il y a toujours ou décomposition de l'acide, ou décomposition de l'eau ; le métal s'oxygène, il passe à l'état d'oxyde ; une substance gazeuse se dégage ; en sorte, qu'à proprement parler, aucune des substances après la dissolution n'est dans le même état où elle était auparavant. C'est uniquement de la solution dont il sera question dans cet article.

« Pour bien saisir ce qui se passe dans la solution des sels, il faut savoir qu'il se complique deux effets dans la plupart de ces opérations : solution par l'eau et solution par le calorique ; et comme cette distinction donne l'explication de la plupart des phénomènes relatifs à la solution, je vais insister pour la bien faire entendre.

« Le nitrate de potasse, vulgairement appelé salpêtre, contient très peu d'eau de cristallisation ; une foule d'expériences le prouvent ; peut-être même n'en contient-il pas ; cependant il se liquéfie à un degré de chaleur qui surpasse à peine celui de l'eau bouillante. Ce n'est donc point à l'aide de son eau de cristallisation qu'il se liquéfie, mais parce qu'il est très fusible de sa nature, et qu'il passe de l'état solide à l'état liquide, un peu au-dessus de la chaleur de l'eau bouillante. Tous les sels sont de même susceptibles d'être liquéfiés par le calorique, mais à une température plus ou moins haute. Les uns, comme les acétites de potasse et de soude, se fondent et se liquéfient à une chaleur très médiocre ; les autres, au contraire, comme le sulfate de chaux, le sulfate de potasse, etc., exigent une des plus fortes chaleur que nous puissions produire. Cette liquéfaction des sels par le calorique présente exactement les mêmes phénomènes que la liquéfaction de la glace. Premièrement, elle s'opère de même à un degré de chaleur déterminé pour chaque sel, et ce degré est constant pendant tout le temps que dure la liquéfaction du sel. Secondement, il y a emploi de calorique au moment où le sel se fond, dégagement lorsqu'il se fige ; tous phénomènes généraux, et qui ont lieu lors du passage d'un corps quelconque de l'état concret à l'état fluide, et réciproquement.

« Ces phénomènes de la solution par le calorique se compliquent toujours plus ou moins avec ceux de la solution par l'eau. On en sera convaincu si l'on considère qu'on ne peut verser de l'eau sur un sel pour le dissoudre, sans employer réellement un dissolvant mixte, l'eau et le calorique ; or on peut distinguer plusieurs cas différents, suivant la nature et la manière d'être de chaque sel. Si par exemple un sel est très peu soluble dans l'eau, et qu'il le soit beaucoup par le calorique, il est clair que ce sel sera très peu soluble à l'eau froide, et qu'il le sera beaucoup, au contraire, à l'eau chaude ; tel est le nitrate de potasse, et surtout le muriate oxygéné de potasse (chlorate de potasse). Si un autre sel est au contraire à la fois peu soluble dans l'eau, et peu soluble dans le calorique, il sera peu soluble dans l'eau froide comme dans l'eau chaude, et la différence ne sera pas très considérable ; c'est ce qui arrive au sulfate de chaux.

« On voit donc qu'il y a une relation nécessaire entre ces trois choses : solubilité d'un sel dans l'eau froide, solubilité du même sel dans l'eau bouillante,

degré auquel ce même sel se liquéfie par le calorique seul et sans le secours de l'eau ; que la solubilité d'un sel à chaud et à froid est d'autant plus grande qu'il est plus soluble par le calorique, ou, ce qui revient au même, qu'il est susceptible de se liquéfier à un degré plus inférieur de l'échelle du thermomètre. »

Berthollet, dans sa *Statique chimique*, a expliqué l'action de l'eau sur les corps solides de la façon suivante : L'eau a évidemment de l'affinité pour tous ceux des corps avec lesquels elle peut se combiner ; mais l'affinité est mutuelle ; et on peut tout aussi convenablement considérer le solide comme agissant sur le liquide, que d'attribuer cette action au liquide sur le solide. Elle s'exerce réciproquement et dans le même temps ; mais, par chacun de ces corps, avec une force qui sera proportionnelle à sa masse. Or une circonstance particulière de l'action des liquides sur les solides, c'est qu'elle ne peut avoir lieu qu'au point de contact, ou au moins tout près de ce point. Il importe donc alors fort peu, en ce qui concerne la masse, que l'action sur le solide s'exerce par une grande ou une petite quantité du liquide, puisque, dans l'un et l'autre cas, les points du contact, et par conséquent la sphère d'activité du liquide, sont les mêmes.

Lorsqu'un corps solide est plongé dans un liquide pour lequel il a de l'affinité, l'action est toujours limitée à une très petite portion, quelle que puisse être la quantité de ce liquide. Il s'ensuit que le liquide n'est pas d'abord capable de détruire la cohésion du solide. Celui-ci s'en imbibe, s'y combine, tandis que de nouvelles portions du liquide viennent en contact et commencent à exercer leur action. Si l'affinité entre le solide et le liquide est faible, la combinaison n'a lieu que jusqu'à ce que la force d'affinité soit tellement diminuée par la quantité d'eau déjà unie, qu'elle ne soit plus capable de vaincre la force de cohésion des molécules du solide. Alors ces deux forces restent nécessairement stationnaires, et le composé continue d'être solide.

S'il existe une grande affinité entre l'eau et le solide, de nouvelles doses de ce liquide continuent de se combiner avec les atomes du solide, et ces atomes sont ainsi séparés de plus en plus loin les uns des autres ; mais à mesure que cette distance s'accroît, la force de cohésion va toujours en diminuant, tandis que le liquide, par l'augmentation de sa masse, devient capable d'agir avec une énergie d'autant plus grande. La cohésion du solide sera donc graduellement détruite ; ses molécules se trouveront placées à de trop grandes distances les unes des autres, et dispersées également à travers le liquide ; c'est cet effet qu'on appelle la dissolution.

Si on ajoute une nouvelle quantité du solide après qu'une portion en a été ainsi dissoute par le liquide, cette dose additionnelle sera dissoute de la même manière. Mais au moyen de cette portion du solide ajouté, les molécules du solide dissous se trouveront rapprochées entre elles dans le liquide, leur masse s'accroîtra relativement à celle du liquide, elles agiront donc avec plus de force sur lui ; d'où il suit que le liquide n'en pourra exercer qu'une plus faible sur les nouvelles portions du solide.

En continuant d'en ajouter ainsi jusqu'à ce que l'action du liquide soit assez affaiblie pour ne pouvoir plus vaincre la force de cohésion du solide, alors il

refusera d'en dissoudre davantage. Lorsqu'un liquide est arrivé à ce point, on dit qu'il est saturé. Si l'on supposait que la dissolution continuât d'avoir lieu, les molécules du solide dissous se trouveraient rapprochées de si près les unes des autres, que leur force de cohésion l'emporterait sur celle de l'affinité du liquide pour elles ; ces molécules céderaient donc en partie à cette force de cohésion, et il se reformerait une nouvelle portion du solide. La saturation d'un liquide ne résulte donc pas alors de ce que son affinité pour le solide est satisfaite, mais de ce qu'elle n'est pas supérieure à la force de la tendance à la cohésion des molécules combinées. Or, lorsqu'un liquide est saturé d'un solide, si on parvient, par un moyen quelconque, à enlever une portion de ce liquide, la force de cohésion des molécules du solide devra reprendre la supériorité ; il en résultera qu'elles s'uniront et formeront de nouveau des corps solides jusqu'à ce que leur nombre soit assez diminué pour que leur attraction mutuelle se trouve encore une fois contrebalancée par l'affinité du liquide. C'est ainsi que l'évaporation des liquides donne lieu à la cristallisation des corps qu'ils tiennent en dissolution.

Si l'affinité entre l'eau et le solide n'est pas suffisante pour altérer en aucune manière la cohésion des molécules du solide, il n'y aura point de combinaison de l'eau avec ce corps, elle ne fera que mouiller sa surface; et si l'affinité de l'eau pour le solide est encore plus faible que la force réciproque des molécules de ce liquide, alors il n'humectera même pas la surface du corps.

En 1819, Gay-Lussac, dans son premier *Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau*, considéra la dissolution comme un phénomène physique analogue aux phénomènes de fusion et de vaporisation. Il admit, comme Lavoisier, qu'un sel fusible à 100° se mêlait à cette température en toutes proportions avec l'eau. Mais de nouvelles expériences l'amenèrent à combattre la doctrine qu'il avait d'abord adoptée. « Cherchons, dit-il, des corps réunissant la double condition d'être solubles dans un dissolvant et de pouvoir se présenter solides et liquides dans les limites abordables de température pour la détermination de leur solubilité.

« Parmi les sels, je n'en connais pas qui réunissent ces deux conditions.

« Parmi les acides, j'avais cru que l'acide camphorique, dont on trouve une table de solubilité dans Berzélius, d'après Brandes, me fournirait un exemple de solubilité dans les circonstances désirées ; et, en effet, cet acide, dont la fusibilité est donnée à 63°, paraît présenter une solubilité au-dessous et au-dessus de ce terme, qui serait soumise à une loi de continuité régulière. Mais, ayant voulu répéter les expériences de Brandes avec l'acide camphorique, tel qu'on l'obtient depuis M. Liebig, j'ai reconnu que cet acide ne fond même pas à 300°, et j'ai dû, en conséquence, l'abandonner.

« Parmi les corps inflammables, la cétine, la paraffine, les acides gras solides, ne présentent aucune anomalie dans leur solubilité dans l'alcool, en passant de l'état solide à l'état liquide ; la progression, à mesure que la température s'élève, est parfaitement continue et régulière.

« Or, la cohésion de ces différents corps, pendant qu'ils sont solides, étant plus grande que lorsqu'ils sont liquides, et leur solubilité n'étant pas troublée à

l'instant du passage d'un état à l'autre, ni avant, ni après, ni aux environs, il faut de toute nécessité qu'elle soit indépendante de la cohésion » (*Mémoire sur la cohésion*, 1839).

Dans l'état actuel de la science, l'opinion la plus vraisemblable consiste à regarder la dissolution comme intermédiaire entre le mélange et la combinaison proprement dite. « Elle est caractérisée, dit M. Berthelot, par cette circonstance qu'il existe un rapport constant et défini pour chaque température entre le poids du corps dissous et celui du dissolvant (coefficient de solubilité). Ce rapport n'est pas modifié d'une manière appréciable par la présence d'une petite quantité d'un sel étranger, dénué d'action chimique sur le corps dissous. Le coefficient de solubilité change avec la température ; il croît généralement à mesure que celle-ci s'élève. Réciproquement, si la température s'abaisse, le solide se dépose et la liqueur en retient précisément la même proportion qui l'avait saturée pendant l'opération inverse.

« Les phénomènes de la dissolution normale sont, en quelque sorte, intermédiaires entre le simple mélange et la combinaison véritable. En effet, d'une part, l'aptitude à s'unir pour former un système homogène indique une affinité réelle entre le solide et le dissolvant ; mais, d'autre part, cette union cesse sous l'influence d'une simple évaporation, et elle se produit, en apparence du moins, suivant des proportions qui varient d'une manière continue avec la température.

« Cependant, il me paraît probable que le point de départ de la dissolution proprement dite réside dans la formation de certaines combinaisons définies entre le dissolvant et le corps dissous. Tels seraient les hydrates définis formés au sein de la liqueur même, entre les sels et l'eau existant dans cette liqueur ; hydrates analogues ou identiques aux hydrates définis des mêmes composants, connus dans l'état cristallisé.

« Qu'il existe réellement des hydrates définis, formés par l'union de l'eau avec les acides, les bases, les sels et autres corps qu'elle est susceptible de dissoudre, c'est ce qui est absolument démontré, toutes les fois que ces hydrates peuvent être isolés sous forme de cristaux, comme il arrive pour l'acide sulfurique : $S^2H^2O^8 + H^2O^2$; pour l'acide oxalique : $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$; pour l'hydrate de potasse : $KHO^2 + 2H^2O^2$; pour les hydrates de baryte et de strontiane : $BaHO^2 + 9HO$, $SrHO^2 + 9HO$, etc. Les exemples relatifs aux hydrates salins sont trop nombreux pour être cités ici en détail.

« On est donc conduit tout naturellement à se demander si ces hydrates ne subsisteraient pas jusque dans la dissolution, et s'il ne s'en formerait pas d'analogues, dans les cas mêmes où l'on ne saurait pas les isoler par cristallisation.

« Je pense, en effet, qu'il en est ainsi, et que chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre, avec une partie des corps dissous, combinée au dissolvant suivant la loi des proportions définies. Tantôt cette combinaison se formerait intégralement et d'une façon exclusive ; tantôt, au contraire, cette combinaison ne se formerait qu'en partie, le tout constituant un système dissocié, dans lequel le corps anhydre coexiste avec

l'eau et son hydrate. Plusieurs hydrates définis d'un même corps dissous, les uns stables, les autres dissociés, peuvent exister à la fois au sein d'une dissolution. Ils constituent alors un système en équilibre, dans lequel les proportions relatives de chaque hydrate varient avec la quantité d'eau, la température, ainsi qu'avec la présence des autres corps, acides, bases ou sels, capables de s'unir pour leur propre compte, soit à l'eau, soit au corps primitivement dissous. Ce serait le degré inégal de cette dissociation des hydrates, variable avec la température, qui ferait varier le coefficient de solubilité du corps dissous lui-même. »

En général, la solubilité d'un sel varie avec la température ; ordinairement, elle augmente quand la température s'élève. Mais certains sels, le chlorure de sodium par exemple, ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid; et quelques-uns sont même moins solubles à chaud qu'à froid, tel est le sulfate de chaux.

Lorsque l'eau a dissous toute la quantité de sel qu'elle peut renfermer à une température donnée, on dit qu'elle est *saturée*.

On peut représenter graphiquement par une courbe la relation qui existe entre la quantité de sel dissoute dans un poids connu d'eau et la température correspondante. On prend sur une ligne horizontale indéfinie (*ligne des abscisses*) des longueurs égales entre elles, et on convient que chacune d'elles représente cinq degrés de température par exemple : en chacun de ces points, on élève des perpendiculaires (*ordonnées*), sur lesquelles on prend des longueurs proportionnelles au poids du sel dissous dans un même poids d'eau à ces différentes températures. On joint ensuite par un trait continu les extrémités des longueurs ainsi déterminées, et on obtient la courbe de solubilité de ce sel.

On fait usage, pour construire ces courbes, d'un papier quadrillé. Il suffit, en général, pour connaître la courbe de solubilité d'un sel, de déterminer les quantités de ce sel dissoutes dans un même poids d'eau à différentes températures convenablement espacées. On élève ensuite sur la ligne horizontale des perpendiculaires aux points correspondants aux températures auxquelles on a opéré, puis on prend respectivement sur celles-ci des longueurs proportionnelles aux poids du sel dissous à chaque température; on joint ensuite tous ces points par une courbe, laquelle fait connaître la solubilité du sel aux températures intermédiaires ; il suffit, en effet, pour obtenir celles-ci de mesurer, sur la perpendiculaire élevée au point correspondant à cette température, la longueur comprise entre la ligne horizontale et la courbe.

Gay-Lussac, en 1819, s'est occupé tout particulièrement de la solubilité des sels dans l'eau.

« On obtient, dit-il, une dissolution saline parfaitement saturée des deux manières suivantes : en faisant chauffer l'eau avec le sel, et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité ; ou bien en mettant dans de l'eau froide un grand excès de sel et en élevant graduellement la température. Dans chaque cas, il faut maintenir constante la température finale pendant deux heures au moins, et remuer fréquemment la dissolution saline, pour être bien assuré de sa parfaite saturation. Par des expériences directes, faites avec beaucoup de soin, j'ai reconnu que ces deux procédés donnent absolument le même résultat...

« Ayant saturé l'eau d'un sel à une température déterminée, on prend un matras de la capacité de 150 à 200 gr. d'eau et dont le col a de 15 à 18 cent. de longueur ; après l'avoir pesé vide, on le remplit au quart environ de la dissolution saline, et on le pèse de nouveau. Pour évaporer l'eau, on saisit le matras par son col avec des pinces, et on le tient sur un brasier ardent sous un angle d'environ 45°, en ayant l'attention de le remuer continuellement et de donner au liquide un mouvement giratoire, afin de favoriser l'ébullition et de prévenir les soubresauts qui sont fréquents pour quelques sels, dès que, par l'évaporation, il commence à se déposer des cristaux. Lorsque la masse saline est desséchée, et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau à une chaleur presque rouge, on souffle dans le matras avec un tube de verre adapté à l'extrémité d'un soufflet, afin d'en chasser la vapeur aqueuse qui remplit sa capacité ; on laisse ensuite refroidir le matras, et on le pèse. On connaît alors la proportion de l'eau au sel qu'elle tenait en dissolution, et on l'exprime en représentant le poids de l'eau par 100. Chacun des résultats suivants est la moyenne d'au moins deux expériences.

Solubilité du chlorure de potassium.

Températures.	Chlorure dissous par 100 p. d'eau.
0°,00	29,21
19,35	34,53
52,39	43,59
79,58	50,93
109,60	59,26

« Si l'on construit ces résultats en prenant pour abscisses les degrés de température, et pour ordonnées les quantités de sel dissoutes par 100 parties d'eau, on verra qu'ils peuvent être représentés par une ligne droite. Pour trouver son équation, on a supposé constante l'ordonnée 34,53 correspondante à 19°,35, parce que les expériences de solubilité à des températures moyennes doivent être en général plus exactes que celles faites à des températures qui s'en éloignent beaucoup, et on a assujetti la ligne droite à passer successivement par l'extrémité de chaque ordonnée représentant la solubilité. Il en est résulté, pour la tangente de l'angle que fait la droite avec la ligne des abscisses, les valeurs suivantes :

0,2749 ; 0,2742 ; 0,2723 ; 0,2740,

dont la moyenne est : 0,2738.

« L'équation de la ligne de la solubilité du chlorure de potassium sera, par conséquent :

$$y = 0,2738x^0 + 29,23.$$

« Elle peut être employée avec certitude pour trouver la solubilité du chlorure de potassium à toutes les températures comprises entre les deux extrêmes 0° et 109°,6 ; mais elle ne pourrait très probablement plus servir à des températures beaucoup plus élevées ou beaucoup plus basses. Cette équation est construite dans la figure 58 sous la dénomination de *chlorure de potassium*. Au moyen des

divisions des lignes sur lesquelles sont comptées les températures et les solubilités, on trouvera facilement sans calcul la solubilité correspondante à une température déterminée.

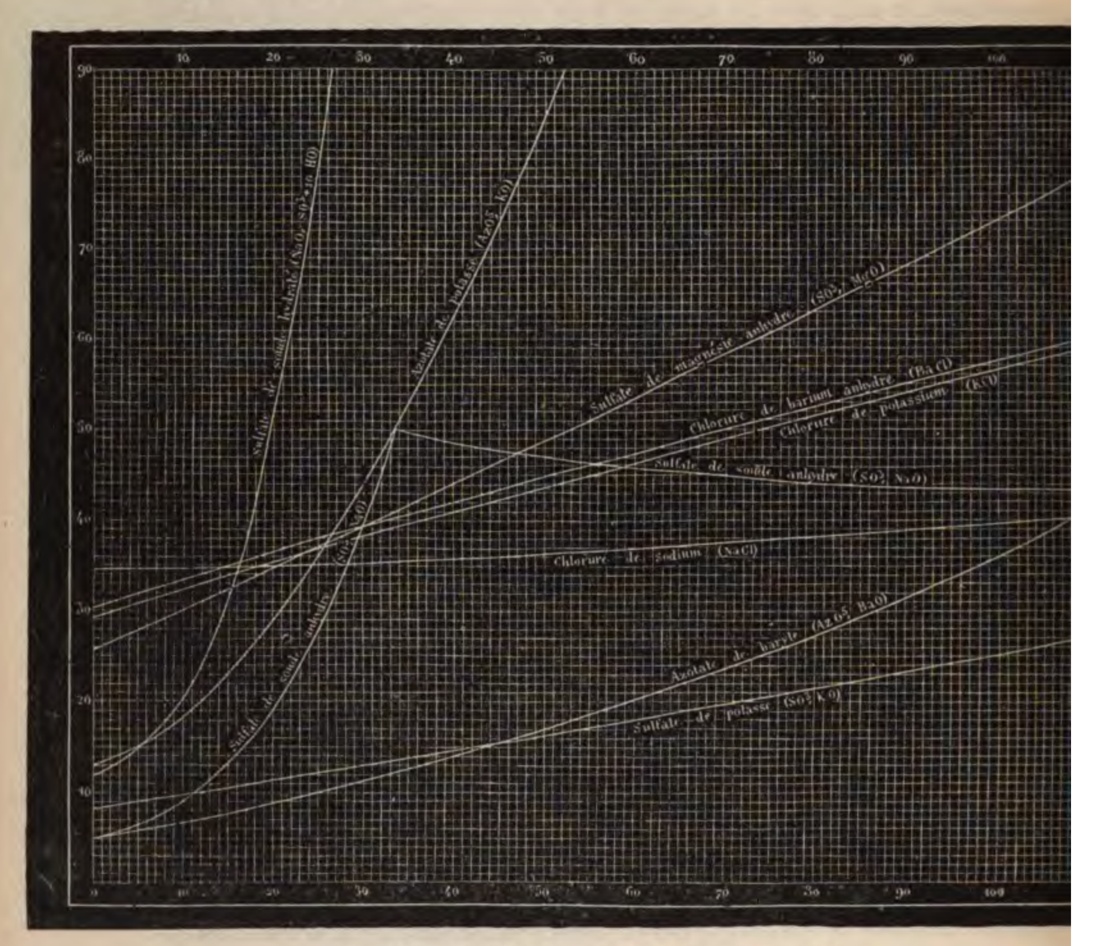


Fig. 58. — Courbes de solubilité de quelques sels.

Solubilité du chlorure de baryum.

Température	Sel dissous par 100 p. d'eau.
15°,64	34,86
49,31	43,84
74,89	50,94
105,48	59,58

L'équation de la ligne de solubilité est :

$$y = 0{,}2711\, x^{\circ} + 30{,}62.$$

« Dans ces expériences, le chlorure de baryum est supposé anhydre ; mais comme, lorsqu'il cristallise, il retient deux proportions d'eau 22,65, pour une de chlorure 131,1, il faut nécessairement, pour comparer sa solubilité à celle des autres sels, augmenter chaque nombre de solubilité de ce même nombre multiplié par le rapport de 22,65 à 131,1, et diminuer d'autant la quantité d'eau. En faisant cette correction, les résultats précédents se changent en ceux-ci :

Température.	Chlorure dissous par 100 p. d'eau.
15°,64	43,50
49,31	55,63
74,89	65,51
105,48	77,89

« Ces résultats sont représentés par une courbe peu différente de la ligne droite ; elle est tracée dans la planche.

Solubilité du chlorure de sodium.

Température.	Chlorure dissous dans 100 p. d'eau.
13°,89	35,81
16,90	35,88
59,93	37,14
109,73	40,38

« La ligne de solubilité de ce chlorure n'est pas une ligne droite, car l'équation d'une ligne passant par les deux ordonnées extrêmes 35,81 et 40,38 est $y = 0,04768\, x^{\circ} + 35,15$, et la solubilité, calculée d'après cette équation pour la température 59°,93 est 38,01, au lieu de 37,14 que donne l'expérience. A la température 0°, j'ai trouvé une solubilité un peu plus forte qu'à 13°,89, et je me propose de faire des expériences pour éclaircir cette anomalie.

Solubilité du sulfate de potasse.

Température	Sel dissous par 100 p. d'eau.
12°,72	10,57
49,08	16,91
63,90	19,29
101,50	26,33

« La ligne de solubilité est une ligne droite dont l'équation est :

$$y = 0,1741\, x^{\circ} + 8,36.$$

Solubilité du sulfate de magnésie.

Température	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
14°,58	32,76
39,86	45,05
49,08	49,18
64,35	56,75
97,03	72,30

« La ligne de solubilité est une ligne droite dont l'équation est :

$$y = 0,47816\, x^{\circ} + 25,76.$$

« Le sulfate de magnésie est ici supposé anhydre ; mais, comme il cristallise

en retenant 7 proportions d'eau 79,3 pour une proportion de sel 74,6, chaque nombre qui exprime la solubilité doit être augmenté de ce nombre multiplié par le rapport de 79,3 à 74.6, et la quantité d'eau correspondante être diminuée d'autant. On aura ainsi, pour la solubilité du sulfate de magnésie cristallisé, les résultats suivants :

Température	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
14°,58	103,69
39,86	178,34
49.08	212,61
64,35	295,13
97,03	644,44

« Ces résultats ne sont plus proportionnels aux températures ; ils croissent dans un rapport beaucoup plus grand.

Solubilité du sulfate de soude.

Température	Sel anhydre dissous par 100 p. d'eau.	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
0°,00	5,02	12.17
11,67	10,12	26,38
13,30	11,74	31,33
17,91	16,73	48,28
25,05	28.11	99,48
28,76	37,35	161,53
30,75	43,05	215,77
31,84	47,37	270,22
32,73	50,65	322,12
33,88	50,04	291,44
40.15	48,78	276,91
45,04	47,81	262,35
50,40	46,82	
59,79	45,42	
70,61	44,35	
84,42	42,96	
103,17	42,65	

« On voit par ces résultats que la solubilité du sulfate de soude suit une marche très singulière. Après avoir augmenté rapidement jusqu'à la température d'environ 33°, où elle est à son maximum, elle va en diminuant jusqu'à 103°,17, et à ce terme, elle est à peu près la même que celle qui correspond à 30°,5. Le sulfate de soude offre le second exemple d'un corps dont la solubilité décroît lorsque la température augmente, à partir d'un certain terme ; car M. Dalton a déjà reconnu à la chaux la même propriété. On a tracé dans la planche la ligne de solubilité du sulfate anhydre ; elle est formée par deux branches convexes vers l'axe des abscisses, ayant un point de rebroussement correspondant à peu près à la température 33°. On n'a pu représenter qu'une petite portion de la ligne de solubilité du sulfate cristallisé à cause de l'étendue des ordonnées : cette ligne ne pourrait d'ailleurs servir au-delà de 50°, parce que le sulfate de soude

ne contient plus alors une quantité d'eau aussi considérable que dans les températures basses...... »

D'après M. Nordenskjold, si Gay-Lussac n'a pu réussir à représenter les solubilités des sels par des formules, c'est parce qu'il opérait sur des mélanges d'hydrates, provenant des quantités variables d'eau de cristallisation que renferment certains sels tels que le sulfate de soude à des températures diverses. Il admet que l'on peut trouver une relation générale entre la quantité S d'un sel dissous dans l'eau à une température donnée t, et cette température ; cette relation serait la suivante :

$$\frac{ds}{S} = f(t)\, dt$$

elle devient :

$$\text{Log. } S = a + bt$$

si l'on regarde $f(t)$ comme une constante. En opérant sur les chlorures de potassium, de sodium, de baryum et d'ammonium, sur les azotates de potasse, de soude et de baryte, sur les chlorate, sulfate et chromate de potasse, le savant suédois a trouvé que la formule

$$\text{Log. } S = a + bt + ct^2$$

représente très exactement les résultats de ses expériences.

M. Etard a proposé de substituer aux courbes de Gay-Lussac, donnant la quantité de sel qui peut se dissoudre dans 100 p. d'eau, d'autres courbes de solubilité exprimant la quantité de sel anhydre contenue dans 100 p. en poids de la solution. On a ainsi, pour chaque température, la composition centésimale de la liqueur.

Sursaturation. — En général, lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution saturée à chaud, le corps dissous se dépose sous forme de cristaux. Mais depuis longtemps on avait remarqué qu'une solution de sulfate de soude saturée à chaud, contenue dans un vase fermé, peut être conservée liquide à la température ordinaire sans abandonner de cristaux, bien qu'elle contienne six ou sept fois plus de sel qu'elle n'en dissoudrait à cette même température. On a donné à ce phénomène le nom de ***sursaturation***.

Il arrive qu'un liquide sursaturé se prend subitement en masse cristalline à un certain moment, avec un dégagement de chaleur. On expliquait ce dégagement de chaleur en disant que le corps, par sa solidification, abandonnait la chaleur qu'il avait absorbée pour se dissoudre, mais la cause même de cette solidification resta cependant longtemps inconnue.

Gay-Lussac, dans son ***Mémoire sur la solubilité des sels***, s'occupa de la sursaturation. « La saturation, dans une dissolution saline de température invariable, est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel, ne peut plus ni en prendre, ni en abandonner aucune portion. Ce terme est le seul que l'on doit adopter, parce qu'il est déterminé par des forces chimiques et qu'il reste constant tant que ces forces restent constantes. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel, sans que la température change, est nécessairement sursaturée. Je vais montrer qu'en général la sursaturation n'est

point un terme fixe, et que la cause qui la produit est la même que celle qui retient l'eau liquide au-dessous de la température de sa congélation.

« Lorsqu'un liquide doit devenir solide, et même fluide élastique, le changement ne s'opère pas toujours à la température à laquelle il devrait réellement se faire. L'eau, par exemple, dont le point de congélation est à 0°, peut, dans des circonstances convenables, rester liquide à 10 ou 12 degrés au-dessous ; et son ébullition, qui dans un vase de métal a lieu à 100°, est très sensiblement retardée dans des vaisseaux de verre. Le même liquide peut aussi conserver en dissolution une plus grande quantité d'acide carbonique que ne le comporte la pression. Les effets de ce genre sont très nombreux : leur intensité, dans des circonstances déterminées, devrait être constante ; mais comme ils ne paraissent dépendre que de l'inertie des molécules, qui est, en général, une force très faible, et qui cède au plus léger effort, on n'est jamais sûr de parvenir au terme où cette intensité serait à son maximum. Par exemple, on a observé dans quelques expériences que l'eau était restée liquide à 10° au-dessous de la température zéro ; mais rien n'indique qu'elle ne puisse conserver sa liquidité à un froid beaucoup plus considérable. Par inertie des molécules, qui est nécessairement une expression un peu vague, il faut entendre une résistance au changement d'état ou d'équilibre, pouvant être produite par plusieurs causes, telles que : la difficulté des changements de position des molécules, dans un milieu parfaitement homogène ; la viscosité du dissolvant ; la propriété conductrice du calorique, qui, en opposant une résistance au dégagement ou à l'absorption du calorique, peut maintenir l'équilibre des molécules ; enfin, peut-être, une influence électrique.

« Ce qu'il y a de certain, c'est que, par des causes qui paraissent étrangères à l'affinité, on prévient ou on détruit tous les effets dont on vient de parler. Ainsi, l'eau se congèle toujours à 0°, elle bout à peu près à 100° dans des vases en verre, elle ne prend point un excès d'acide carbonique, ou elle l'abandonne, lorsqu'on a soin de l'agiter. Il est vrai qu'un morceau de glace introduit dans de l'eau restée liquide au-dessous de 0° détermine très sûrement sa cristallisation, à cause de l'affinité réciproque des molécules aqueuses qui est plus grande à l'état solide qu'à l'état liquide ; mais ce n'est qu'un moyen de plus de détruire l'inertie, et souvent des corps inertes, surtout quand ils ont des aspérités, produisent le même effet.

« Les dissolutions salines sursaturées ont les plus grands rapports avec l'eau restée liquide au-dessous de la température zéro, et tout ce qu'on vient de dire doit leur être appliqué. On peut obtenir ces dissolutions en évaporant très lentement une portion du dissolvant ; mais il vaut encore mieux laisser refroidir par degrés insensibles les dissolutions saturées. Pour quelques sels, comme le sulfate et le carbonate de soude, le refroidissement peut être considérable avant que la cristallisation se détermine ; mais, en général, il doit être très faible. La cause générale qui produit la sursaturation étant évidemment la même pour chaque sel, il suffira d'observer ses effets dans ceux où ils se montrent avec le plus d'intensité. Je prendrai pour exemple le carbonate de soude.

« Une dissolution sursaturée de ce sel cristallise, comme l'eau restée liquide

au-dessous de son point de congélation, soit par l'agitation, soit par l'immersion d'un cristal de carbonate de soude ou d'un corps étranger. De même, encore que pour l'eau, on ne peut assigner le terme auquel la sursaturation s'arrête : ce terme, dans chaque expérience, est tout-à-fait accidentel; il dépend de la nature du vase, de son poli, de sa propriété conductrice, de l'agitation de l'air. Or, puisqu'on détermine la cristallisation dans une dissolution sursaturée de carbonate de soude par une légère agitation, il faut que la sursaturation dépende non de l'affinité, mais d'une force purement mécanique; car le mouvement ne peut, par lui-même, produire des effets chimiques....

« La sursaturation ne paraît pas dépendre de l'affinité du sel pour son dissolvant; car il s'en faut de beaucoup qu'elle lui soit proportionnelle. C'est encore une preuve qu'elle est due à une disposition particulière des molécules salines, en vertu de laquelle elles résistent plus ou moins à leur changement d'état. »

La théorie de Gay-Lusssc contenait une part de vérité ; l'*inertie*, invoquée par lui, rend compte, en effet, du retard de la cristallisation dans certaines limites de température. Mais il est une autre classe de phénomènes, découverte également par Gay-Lussac, qui ne peuvent s'expliquer par la théorie précédente. « La température de l'air étant de 12 à 18°, dit-il dans son *Mémoire sur l'influence de la pression de l'air sur la cristallisation des sels*, j'ai enfermé une dissolution de sulfate de soude, saturée à la température de son ébullition, dans un petit tube effilé, que j'ai rempli aux trois quarts; je l'ai fait bouillir, et je l'ai fermé ensuite à la lampe. Après son refroidissement, il ne s'y était formé aucun cristal, quoiqu'on eût agité fréquemment. Ayant cassé l'extrémité de la pointe du tube pour donner accès à l'air, le liquide s'est solidifié à l'instant avec dégagement très sensible de chaleur. Il arrive cependant quelquefois que la rentrée de l'air ne détermine pas la cristallisation ; mais si alors on introduit un petit cristal dans la dissolution, ou si on l'agite, elle commence sur le champ à cristalliser. » Gay-Lussac, sans expliquer le phénomène, constate qu'il ne faut pas l'attribuer à la pression atmosphérique.

C'est cette expérience qui a servi de point de départ aux travaux de Lœvel (1850). Lœvel constata que lorsque des solutions saturées et bouillantes de sulfate de soude refroidissent tranquillement dans de larges capsules, elles laissent déposer des cristaux d'un hydrate à 10 équivalents d'eau; au contraire, refroidies sous des cloches ou couvertes de papier, elles restent sursaturées, et ne laissent déposer des cristaux que si la température devient inférieure à 10 degrés; les cristaux qui se déposent alors, ne contiennent plus que 7 équivalents d'eau. Lorsqu'on enlève le papier ou les cloches qui recouvrent les solutions saturées, le contact de l'air détermine presque immédiatement la formation de lamelles de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau. Il avait, en outre, constaté que le liquide refroidi dans des fioles non bouchées peut revenir sans cristallisation à la température ordinaire ; mais qu'une fois refroidies, les fioles ne résistent que peu de temps à l'action de l'air libre, qui y détermine la formation subite de cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, tandis qu'enfermées sous des cloches, elles peuvent demeurer sursaturées presque indéfiniment. Il en est de même lorsqu'on opère dans des tubes ouverts : s'ils sont

larges, la cristallisation brusque du sel survient peu de temps après le refro dissement; si leur ouverture est étroite. la dissolution reste très longtemps sa cristalliser. Lœvel avait aussi vu que des baguettes de verre ou d'autres sub tances déterminent la cristallisation de la liqueur qu'elles touchent, et que, pe dant cette propriété quand on les lave ou qu'on les chauffe, elles la reprenne par une simple exposition à l'air.

Lœvel conclut de ses expériences, que ce n'est pas par une action pureme mécanique que l'air et les autres corps chimiquement inertes déterminent cristallisation subite du sel à 10 équivalents d'eau dans les dissolutions sulfate de soude, mais que cette cristallisation est « l'effet d'une de ces actio mystérieuses de contact, appelées *actions catalytiques* par M. Berzélius, et dont science n'a jusqu'à présent pas donné d'explication satisfaisante. »

M. Gernez a entrepris sur la sursaturation une série d'expériences fort int ressantes, et a montré qu'il est nécessaire, pour qu'une solution sursaturée prenne en masse, qu'elle soit en contact avec une parcelle du sel qu'elle tient dissolution ou d'un sel isomorphe.

En effet, si on prépare dans une fiole une solution saturée à chaud de sulfa de soude, on peut la refroidir sans qu'il y ait cristallisation; mais vient-on introduire dans cette liqueur, à l'aide d'une baguette de verre, une parcelle i finiment petite de sulfate de soude, on voit la cristallisation s'effectuer rapid ment en se propageant du cristal introduit jusqu'aux parois du vase.

Si on abandonne à l'air une fiole contenant une solution sursaturée de sulfa de soude, la cristallisation finit toujours par se produire et part toujours d'u point situé dans la projection horizontale du col du ballon. Lorsqu'on maintie le ballon dans une position telle que son col soit incliné, ou si on garantit le l quide sursaturé du contact de l'air, soit en versant à sa surface une couc d'huile, soit en le conservant dans un ballon à long col qu'on effile et qu'o ferme à la lampe lorsque tout l'air en a été expulsé, la cristallisation n'a p lieu. Vient-on à redresser le ballon de façon à ce que son col devienne vertic ou insuffle-t-on de l'air dans la dissolution sursaturée à travers la couc d'huile, ou, enfin, brise-t-on la pointe du tube effilé, la cristallisation peut faire subitement avec dégagement de chaleur.

M. Gernez en a conclu que, dans ces différents cas, c'est l'air qui appor dans la dissolution sursaturée de sulfate de soude une parcelle de ce sel; e effet, en tamisant cet air à travers du coton ou de l'amiante, il perd la proprié de déterminer la cristallisation.

Pour démontrer la présence du sulfate de soude dans l'air, M. Gernez fa passer à travers de l'eau distillée dans un alambic de platine quelques mètr cubes d'air puisés en pleine campagne: quelques gouttes de cette eau évaporé ensuite sur une lame de verre déposent de petits cristaux de sulfate de soud visibles au microscope. Quelle est l'origine de ce sel? Voici comment on pe l'expliquer; la combustion du soufre et des charbons plus ou moins sulfur verse dans l'atmosphère de l'acide sulfureux. et la putréfaction de certaines m tières organiques produit de l'hydrogène sulfuré; ces deux gaz, au contact d l'air humide, se transforment facilement en acide sulfurique; et comme, d'u

autre côté, les vents enlèvent, avec l'eau de la mer, du chlorure de sodium, il en résulte du sulfate de soude.

Ainsi, pour qu'une solution sursaturée de sulfate de soude cristallise, il faut qu'elle soit en contact avec une parcelle solide de sulfate de soude. Cette influence tient-elle à la forme cristalline de la parcelle, à sa constitution chimique, ou à l'ensemble de ces deux choses ?

Voici une expérience concluante prouvant que cette influence est bien due à la forme cristalline. On prépare une solution sursaturée de tartrate droit de soude et d'ammoniaque, et une solution sursaturée de tartrate gauche de soude et d'ammoniaque ; ces deux sels ont la même composition chimique et une même forme cristalline, si ce n'est que certaines facettes hémièdres se rencontrent vers la droite dans le tartrate droit, tandis que, dans le tartrate gauche, elles se présentent vers la gauche du cristal ; en un mot, le tartrate gauche est au tartrate droit, comme un objet est à son image dans un miroir. Eh bien ! la solution sursaturée de tartrate droit ne cristallise pas au contact d'une parcelle de tartrate gauche, et inversement le sel droit ne détermine pas la cristallisation du sel gauche. Il faut, pour que la cristallisation ait lieu, toucher la solution sursaturée de tartrate droit avec une parcelle de tartrate droit, et la solution sursaturée de tartrate gauche avec une parcelle de tartrate gauche. Cette action élective du cristal droit sur le sel droit, et du cristal gauche sur le sel gauche, permet de préparer à volonté ces deux sels qui existent mélangés dans le paratartrate double de soude et d'ammoniaque. On fait dans ce but une solution sursaturée de ce sel double, et par le contact d'un cristal droit on détermine la cristallisation du sel droit seulement, tandis que le sel gauche reste en dissolution ; si c'est, au contraire, un cristal de sel gauche qu'on introduit dans la solution, il se dépose du sel gauche.

M. Gernez a étudié le phénomène de sursaturation sur un grand nombre de sels, et a constaté que toutes les solutions sursaturées cristallisent avec dégagement de chaleur par le contact d'une parcelle du sel qu'elles tiennent en dissolution ou d'un sel isomorphe. Ainsi, l'alun de potasse détermine la cristallisation d'une solution d'alun de thallium, parce que ces deux composés sont isomorphes.

Voici comment Sainte-Claire Deville, se fondant sur les phénomènes étudiés par M. Gernez, explique pourquoi les corps isomorphes peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions :

Lorsqu'on plonge un cristal d'alun de chrome dans une solution sursaturée d'alun de potasse, il se recouvre d'une couche incolore d'alun ordinaire ; si, ensuite, on introduit ce cristal dans une solution d'alun de chrome, on y détermine une nouvelle couche d'alun violet, et ainsi de suite. Prenons une solution très légèrement sursaturée d'alun de chrome et d'alun d'alumine ; en y plongeant un cristal d'alun de chrome, celui-ci se recouvrira d'abord d'une couche continue de sa propre substance, et la liqueur cessera d'être sursaturée de cette espèce d'alun. L'alun d'alumine se précipitera ensuite, et la liqueur, en se concentrant, redeviendra bientôt sursaturée d'alun de chrome qui se déposera à son tour, et ainsi de suite, en produisant un cristal composé de couches concentriques dont

les épaisseurs conserveront entre elles un rapport constant et dépendant des proportions relatives des deux aluns dans la liqueur primitive. L'expérience confirme entièrement cette manière de voir....

Qu'on se figure, dans les conditions propres à leur cristallisation, à une température et à une pression telles que leurs éléments aient exactement les mêmes formes, les carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. Ces conditions sont réalisées dans les sources minérales où ces carbonates se forment et se déposent encore tous les jours. Ces solutions, comme les solutions d'aluns, se sursatureront alternativement de chacun de ces carbonates. Ceux-ci se déposeront en couches successives d'autant plus minces et d'autant plus régulières que leur solubilité est plus faible et que leurs proportions relatives sont plus constantes. Ces cristaux complexes seront formés de couches parallèles infiniment petites, de telle sorte qu'on pourra les considérer comme parfaitement homogènes, jusqu'à ce qu'une circonstance particulière démontre que cette homogénéité est seulement apparente. C'est ainsi que Dumas a pu constater, après avoir calciné des cristaux rhomboédriques de spath calcaire limpides et incolores, des couches rhomboédriques très régulières d'oxyde rouge de fer provenant de la décomposition de couches primitivement invisibles de fer carbonaté isomorphe avec le carbonate de chaux.

Tous les résultats de M. Gernez ont été confirmés par les expériences de M. Violette.

Dissociation des sels par l'eau. — L'eau décompose certains sels; ainsi le sulfate de protoxyde de mercure $Hg O.SO^3$ se décompose en présence de l'eau en sulfate basique $3Hg O.SO^3$ qui se dépose, et en acide sulfurique qui se dissout ; le nitrate de bismuth $Bi O^3.AzG^5$ est également dédoublé par l'eau en acide azotique et en nitrate basique $3Bi O^3.AzO^5$. Beaucoup de sels se décomposent d'une manière analogue.

M. Ditte a particulièrement étudié cette décomposition des sels par l'eau, et a démontré qu'elle a lieu suivant des lois déterminées.

Si on met dans l'eau à $+12°$ du sulfate de mercure qui est blanc, il se décompose en sulfate basique de mercure $3Hg O.SO^3$, qui est jaune, et en acide sulfurique qui se dissout. En ajoutant encore du sulfate de mercure à la liqueur, on voit le sel se décomposer et jaunir, mais on constate qu'au bout d'un certain temps le sel ajouté ne jaunit plus, c'est-à-dire qu'il cesse de se décomposer ; si on cherche alors quelle est la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans la liqueur, on trouve qu'elle est de 67 gr. par litre. En répétant cette expérience dans différentes conditions, mais la température restant toujours égale à $+12°$, on constate toujours que la décomposition du sel s'arrête lorsque la liqueur renferme 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre.

« Il y a alors, dit M. Ditte, équilibre entre l'acide sulfurique dissous et le sulfate basique de mercure qui se trouve au sein de l'eau en sa présence ; équilibre entre deux actions inverses, le dédoublement du sulfate neutre en acide sulfurique et sulfate basique, d'une part, la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique pour faire du sulfate neutre, d'autre part ; cet équilibre persiste indéfiniment, si les circonstances extérieures ne se modifient pas. »

Si on ajoute alors de l'eau à la liqueur, ce qui revient à lui enlever de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu, et la décomposition du sulfate neutre recommence jusqu'à ce que la liqueur nouvelle contienne par litre 67 gr. d'acide sulfurique libre, puis alors elle s'arrête, et le sel qu'on y ajoute s'y dissout simplement sans se décomposer. Vient-on, au contraire, à verser dans la liqueur en équilibre de l'acide sulfurique au lieu d'eau, l'équilibre est rompu encore, mais en sens inverse ; le sulfate basique se combine à de l'acide sulfurique libre jusqu'à ce que la quantité de cet acide, qui se trouve dans un litre du liquide, soit redevenue de 67 gr. ; alors l'équilibre est de nouveau rétabli.

Ainsi la décomposition du sulfate de mercure en sulfate basique et en acide sulfurique est limitée par cet acide sulfurique même; s'il y a, à $+12°$, 67 gr. d'acide sulfurique libre par litre, le sel se dissout sans se décomposer; s'il y a moins de 67 gr., le sel neutre se décompose jusqu'à ce que cette quantité soit atteinte ; s'il y a plus de 67 gr, le sel neutre se reforme par la combinaison du sulfate basique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la quantité libre de ce dernier soit redescendue à la valeur de 67 gr. par litre.

Le phénomène qui se passe à $+12°$ a lieu à toutes les températures, seulement la quantité d'acide sulfurique libre qu'un litre d'eau doit renfermer pour dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer, n'est plus de 67 gr. ; elle augmente avec la température.

Tout ce qui vient d'être dit pour le sulfate de mercure s'applique à tout autre sel décomposable par l'eau.

On voit donc que la décomposition limitée ou dissociation par l'eau s'effectue suivant des lois analogues à celles de la dissociation par la chaleur. En effet, sous l'influence de la chaleur, un composé se dissocie en laissant dégager un élément gazeux, et la réaction s'arrête dès que la tension de celui-ci acquiert une certaine valeur h, qui est la tension de dissociation à la température de l'expérience. Si par une cause quelconque, la pression de cet élément augmente, le composé se reforme, et la tension diminue jusqu'à ce qu'elle ait atteint la tension de dissociation ; si, au contraire, la tension diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose, et l'élément gazeux se dégage tant que sa tension est inférieure à la tension de dissociation. C'est donc cette dernière qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles.

Il en est de même lorsqu'un sel se décompose sous l'influence de l'eau en abandonnant un élément soluble ; la réaction s'arrête, en effet, dès que le poids de celui-ci, qui se dissout dans un litre de liquide, atteint, à la température de l'expérience, une valeur déterminée p. Si alors, par une cause quelconque, le poids de l'élément mis en liberté vient à augmenter et dépasse p, le composé se reforme jusqu'à ce que la quantité de cet élément, dissous dans un litre de liquide, soit redevenue égale à p ; lorsqu'au contraire ce poids diminue, une nouvelle quantité du corps se décompose jusqu'à ce que un litre de liquide renferme le poids p de l'élément soluble. C'est donc aussi ce poids p qui établit l'équilibre entre les deux réactions inverses possibles ; il joue donc exactement le même rôle que la tension de dissociation dans les décompositions effectuées par la

chaleur. Et de même que le poids de l'élément gazeux qui se sépare dans la dissociation augmente avec la température, de même lorsqu'un sel se dissout sous l'influence de l'eau, le poids *p* de l'élément qui se dissout dans un litre du liquide, lorsque l'équilibre est atteint, est d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère est élevée.

Ces lois remarquables, découvertes, ainsi que nous l'avons dit, par M. Ditte, s'appliquent également à la décomposition d'un sel par un liquide quelconque autre que l'eau,

---

CHAPITRE II

LES MÉTAUX ALCALINS ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Potassium. — Sodium. — Lithium.

LES MÉTAUX ALCALINS

Lavoisier avait pressenti que les terres alcalines étaient, non des corps simples comme on le croyait généralement alors, mais bien des oxydes. Il considérait la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, la baryte, l'alumine comme des *bases salifiables* susceptibles de s'unir directement aux acides pour former des sels neutres, sans oxydation préalable, tandis que les métaux étaient obligés, avant de se dissoudre dans les acides, de fixer une certaine proportion d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau ou de l'acide. « L'oxygène est donc le moyen d'union entre les métaux et les acides, disait Lavoisier, et cette circonstance qui a lieu pour tous les métaux comme pour tous les acides, pourrait porter à croire que toutes les substances qui ont une grande affinité avec les acides contiennent de l'oxygène. Il est donc assez probable que les quatre terres salifiables que nous avons désignées ci-dessus, contiennent de l'oxygène, et que c'est par ce *latus* qu'elles s'unissent aux acides. Cette considération semblerait appuyer ce que j'ai précédemment avancé à l'article des terres, que ces substances pourraient bien n'être autre chose que des métaux oxydés avec lesquels l'oxygène a plus d'affinité qu'il n'en a avec le charbon, et qui par cette circonstance sont irréductibles. Au reste, ce n'est ici qu'une conjecture que des expériences ultérieures pourront seules ou confirmer ou détruire...

« Il est probable que nous ne connaissons qu'une partie des substances métalliques qui existent dans la nature ; toutes celles, par exemple, qui ont plus d'affinité avec l'oxygène qu'avec le carbone, ne sont pas susceptibles d'être réduites ou ramenées à l'état métallique, et elles ne doivent se présenter à nos yeux que sous la forme d'oxydes qui se confondent pour nous avec les terres. Il est très probable que la baryte que nous venons de ranger dans la classe des terres, est dans ce cas : elle présente dans le détail des expériences des caractères qui la rapprochent beaucoup des substances métalliques. Il serait possible, à la rigueur, que toutes les substances auxquelles nous donnons le nom de terres, ne fussent que des oxydes métalliques, irréductibles par les moyens que nous employons. »

Dans son *Traité élémentaire de chimie*, il revient un peu plus loin sur cette question et ajoute : « Il est à présumer que les terres cesseront bientôt d'être comptées au nombre des substances simples ; elles sont les seules de toute cette classe (des corps simples) qui n'aient point de tendance à s'unir à l'oxygène, et je suis bien porté à croire que cette indifférence pour l'oxygène, s'il m'est permis de me servir de cette expression, tient à ce qu'elles en sont déjà saturées. Les terres, dans cette manière de voir, seraient des substances simples, peut-être des oxydes métalliques oxygénés jusqu'à un certain point...

« Je n'ai point fait entrer dans ce tableau (des corps simples) les alcalis fixes, tels que la potasse et la soude, parce que ces substances sont évidemment composées, quoiqu'on ignore cependant encore la nature des principes qui entrent dans leur combinaison. »

Au commencement du siècle, les expériences de Humphry Davy sont venues confirmer ces vues profondes de Lavoisier.

POTASSIUM ET SODIUM

Ces deux métaux ont été isolés par Davy, en 1807. Le célèbre chimiste anglais expose ainsi sa découverte. « Les recherches que j'avais faites sur la décomposition des acides et sur celle des composés neutres alcalins et terreux, m'avaient prouvé que l'énergie de la décomposition électrique était proportionnelle à la force des électricités opposées dans le circuit, et à la faculté conductrice, ainsi qu'au degré de concentration des substances employées.

« Dans mes premiers essais sur la décomposition des alcalis fixes, j'opérais sur des solutions aqueuses de potasse et de soude saturées (à la température ordinaire) avec les appareils électriques les plus forts qui fussent à ma disposition : c'est-à-dire avec une combinaison des batteries voltaïques qui appartiennent à l'Institution Royale, qui contiennent 24 plaques carrées de cuivre et zinc de douze pouces de côté, 100 plaques de six pouces, et 150 de quatre pouces, chargées avec des solutions d'alun et d'acide nitreux (nitrique) ; mais, dans ce cas, quoiqu'on observât une grande intensité d'action, l'eau seule des solutions était affectée, et l'hydrogène et l'oxygène dégagés, avec production de beaucoup de chaleur et d'une effervescence violente.

« La présence de l'eau paraissant ainsi s'opposer à la décomposition de la matière saline, j'employai la potasse à l'état de fusion ignée. Au moyen d'un courant de gaz oxygène soufflé par un gazomètre, appliqué à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, et porté sur une cuiller de platine contenant de la potasse, je maintins cet alcali pendant quelques minutes dans une forte chaleur rouge, et dans un état de fluidité parfaite. On mettait la cuiller en communication avec le côté positif de la batterie de 100 plaques de six pouces fortement chargée, et un fil de ligature communiquait au pôle négatif.

« Cette disposition fit paraître plusieurs phénomènes brillants. La potasse se montra éminemment conductrice ; et pendant aussi longtemps que la communication fut conservée, on vit paraître au fil négatif une lumière très intense ; et

au point de contact une colonne de flamme qui paraissait due au développement d'une matière combustible.

« Lorsqu'on changea l'ordre, de manière que la cuiller de platine devint négative, on vit à la pointe opposée une lumière vive et constante ; on n'aperçut rien autour d'elle qui ressemblât à une inflammation ; mais on vit s'élever au travers de la potasse, des globules aériformes qui s'enflammaient à mesure dans l'atmosphère.

« Le platine, comme on pouvait s'y attendre, était fortement attaqué; et il l'était au plus haut degré, dans le cas où il se trouvait dans la partie négative du circuit.

« L'alcali paraissait être sec dans cette expérience, et on pouvait présumer que la matière inflammable provenait de sa décomposition. Le résidu de la potasse n'était point altéré ; on y découvrait, à la vérité, nombre de particules métalliques de couleur gris foncé ; mais il fut prouvé ensuite qu'elles provenaient du platine.

« J'essayai diverses expériences sur l'électrisation de la potasse rendue fluide par la chaleur, dans l'espérance de pouvoir recueillir la matière combustible ; mais ce fut sans succès, je ne pus atteindre mon but qu'en employant l'électricité comme agent commun pour la fusion et la décomposition.

« Quoique la potasse parfaitement desséchée par l'ignition soit un non-conducteur, cependant elle devient conductrice de l'électricité par une très légère addition d'humidité, qui ne détruit pas sensiblement son agrégation solide; et dans cet état elle se fond et se décompose assez promptement par des moyens électriques un peu énergiques.

« On prit un petit morceau de potasse pure qui avait été exposé pendant quelques secondes à l'atmosphère, de manière à acquérir de la faculté conductrice à sa surface ; on le plaça sur un disque isolé de platine mis en communication avec le côté négatif de la batterie de 250 plaques de six et de quatre pouces, dans un état de grande activité ; on amena en contact avec la surface supérieure de l'alcali un fil de platine communiquant avec le côté positif. Tout l'appareil était exposé à l'air libre.

« On ne tarda pas à voir se manifester une action très vive. La potasse commença à se fondre aux deux points d'électrisation. Une effervescence violente se montrait à la surface supérieure : à la surface inférieure, ou négative, on ne voyait aucun dégagement de fluide élastique, mais on découvrait de petits globules qui avaient un éclat métallique très brillant, et qui ressemblaient tout-à-fait à du mercure ; quelques-uns brûlaient avec explosion et flamme vive à l'instant où ils étaient formés ; d'autres subsistaient, mais ils ne tardaient pas à être ternis, et finalement couverts par un enduit blanc, qui se formait à leur surface.

« De nombreux essais me montrèrent bientôt que ces globules n'étaient autre chose que la substance que je cherchais, et un principe inflammable particulier, la base de la potasse. Je trouvai que la présence du platine était une circonstance indifférente au résultat, excepté comme moyen de mettre en évidence les forces électriques qui produisent la décomposition ; et qu'on obtenait toujours la même sustance soit qu'on employât, pour compléter le circuit, des morceaux de cuivre, d'argent, d'or, de plombagine, ou même de charbon.

« Le phénomène était indépendant de la présence de l'air : je trouvai qu'il se manifestait également lorsque l'alcali était sous un récipient dans le vide. »

La découverte du potassium causa à Davy une vive émotion. « Quand il vit, raconte son frère, les petits globules de potassium percer la croûte de la potasse et s'enflammer au contact de l'eau et de l'air, il ne put contenir sa joie : il se promenait dans sa chambre en sautant comme saisi d'un délire extatique ; il lui fallut quelque temps pour se remettre et continuer ses recherches. »

Davy s'assura que les globules brillants obtenus dans ses expériences, et qui jetés sur l'eau produisaient une flamme purpurine, étaient bien constitués par un métal inconnu jusqu'alors ; que la croûte blanche, dont se couvraient les globules, était de la potasse régénérée ; que l'effervescence, remarquée au pôle positif de la pile, provenait de l'oxygène dégagé de la potasse ; que ce métal décomposait l'eau en s'emparant de son oxygène, tandis que l'hydrogène mis en liberté s'enflammait.

Davy donna à ce nouveau métal le nom de *potassium*.

Il appliqua, avec le même succès, ce moyen de décomposition à la soude.

« La soude, soumise au même procédé que la potasse, montra un résultat analogue, mais sa décomposition exigeait une plus grande intensité d'action dans les batteries ; ou bien que l'alcali fût en morceaux plus petits et plus minces.

« Avec la batterie de 100 plaques de dix pouces en pleine activité, j'obtins de bons résultats sur des morceaux de potasse qui pesaient de 40 à 70 grains, et d'une épaisseur qui portait la distance des surfaces métalliques électrisées, à environ un quart de pouce ; mais avec une batterie semblable, il fut impossible de produire ces effets de décomposition sur des morceaux de soude de plus de 15 à 20 grains, et cela seulement lorsque la distance entre les fils étaient d'environ $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{10}$ de pouce. »

Les expériences de Davy fixèrent donc d'une façon définitive la constitution de la potasse et de la soude.

Par la méthode de Davy on n'obtient que des quantités insignifiantes de potassium ou de sodium. Gay-Lussac et Thénard, dans une note lue à l'Institut le 7 mars 1808, annoncèrent qu'ils étaient parvenus à décomposer la potasse et la soude, sans le secours de la pile voltaïque, en les traitant par le fer à une haute température, dans le laboratoire de l'École Polytechnique. Ils obtinrent ainsi en grande quantité les deux nouveaux métaux.

La même année, Curaudeau parvint à décomposer le carbonate de soude et le carbonate de potasse par le charbon. « La métallisation de la potasse et de la soude ayant lieu avec l'un ou l'autre des deux mélanges qne je vais indiquer, dit-il, et réussissant aussi bien dans des cornues de grès que dans des tuyaux de fer, on peut employer le premier ou le second procédé indistinctement. Quant à la nature du vase, je préfère qu'il soit de fer, parce qu'il est plus perméable au calorique et moins sujet à se fondre que le grès, surtout lorsque celui-ci est pénétré d'alcali....

« 1er *procédé*. — On mêlera exactement quatre parties de charbon animal bien pulvérisé avec trois parties de carbonate de soude séché au feu sans avoir été fondu ; on combinera le tout avec suffisante quantité d'huile de lin, mais de manière à ne pas en faire une pâte.

« 2e *procédé*. — On prendra deux parties de farine qu'on mêlera exactement avec une partie de carbonate de soude préparé comme dans l'expérience précédente ; on ajoutera à ce mélange une suffisante quantité d'huile de lin, pour qu'il ne cesse pas d'être pulvérulent.

« Quelle que soit l'espèce de vase que l'on emploie pour calciner la matière, et que ce soit aussi ce mélange ou celui du premier procédé, il faut toujours commencer par chauffer graduellement ; mais dès que la matière est obscurément rouge, on peut augmenter le feu jusqu'à ce que dans l'intérieur de la cornue ou du tuyau de fer, on aperçoive une belle lumière bleue céleste, et dont l'auréole soit verdâtre. A cette lumière succède bientôt une vapeur très abondante qui obscurcit tout l'intérieur du vase : c'est le métal qui se dégage du mélange. Alors il ne faut plus augmenter le feu ; car à cette température, la cornue commence à fondre, et si le fer résiste mieux, c'est que l'alcali le pénètre moins promptement que le grès, et aussi parce que la chaleur qu'il reçoit est plus transmise à la matière.

« Pour recueillir le métal à mesure qu'il se forme, on introduit dans le vide du vase une tige de fer bien décapé, et comme il ne faut pas lui donner le temps de rougir, on la retire au bout de 4 à 5 secondes ; alors elle est toute couverte de métal qu'on enlève en plongeant subitement la tige de fer dans une cucurbite de verre remplie d'essence de térébenthine. Cette cucurbite doit être plongée dans un baquet d'eau, afin d'empêcher l'essence de devenir bouillante. »

En 1825, Brünner, pharmacien à Berne, mettant à profit les observations de Curaudeau, réussit à obtenir, en quantités plus considérables qu'on ne l'avait fait jusque-là, le potassium et le sodium. Au tube de fer employé par Curaudeau, Brünner substitua les bouteilles de fer forgé qui servent au transport du mercure. Afin d'obtenir un mélange parfaitement intime de charbon et de carbonate de potasse, il se servit du flux noir, qui n'est autre chose que le produit de la calcination de la crème de tartre ou tartrate de potasse. La bouteille remplie de matière était placée dans un fourneau à vent. A l'ouverture de la bouteille était ajusté un canon de fusil qui amenait les produits de l'opération dans un récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte. La partie inférieure du récipient baignait dans un vase remplie d'eau froide. La température de la bouteille était amenée peu à peu jusqu'au rouge blanc. A ce moment de l'opération, le potassium était mis en liberté et venait se condenser partie dans le tube de communication, partie dans le récipient.

Cette méthode est fort capricieuse et les rendements sont très irréguliers, quelquefois nuls. Donny et Mareska reconnurent que la cause de ces inconvénients résidait dans la trop grande capacité du récipient. Le potassium qui y pénètre à l'état de vapeur, en même temps que l'oxyde de carbone produit, réagit sur ce gaz de manière à donner naissance à du charbon et à de la potasse, de sorte qu'on ne recueille que le potassium condensé dans le tube de communication,

encore la majeure partie de celui-ci reste-t-elle dans ce tube, et comme il est constamment en contact avec de l'oxyde de carbone, il réagit sur celui-ci en donnant un produit charbonneux qui finit par obstruer le tube et qui, par sa nature explosible, rend l'opération dangereuse. Donny et Mareska remplacèrent alors le récipient de Brünner par un autre ayant la forme d'une boîte allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités, dont l'une se termine en col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau de la cornue. En outre le tuyau de communication, dans l'appareil des deux savants belges, est très court et presque entièrement renfermé dans le fourneau. Lorsque les vapeurs métalliques, qui s'échappent de la cornue chauffée au ronge, s'enflamment à l'air, on ajoute le récipient. Le potassium s'y condense, tandis que l'oxyde de carbone brûle à l'autre extrémité avec une flamme bleue. Lorsque le récipient est plein, on le détache et on le laisse refroidir dans l'huile de naphte.

Dans le procédé de Brünner, on n'obtient, avec 900 gr. de mélange de charbon et de carbonate de potasse, que 250 gr. de potassium, au lieu de 367 gr. qu'il renferme réellement. Par le procédé de Donny et Mareska, 800 gr. de crême de tartre calciné donnent 200 gr. de potassium, au lieu de 350 qui est le rendement théorique. S[te]-Claire Deville, comme nous allons le voir plus loin, a indiqué une modification importante ; elle consiste à remplacer le mélange intime de carbonate de potasse et de charbon provenant de la calcination de la crème de tartre, par un mélange de carbonate de potasse, de charbon et de craie. Ce dernier corps empêche la masse de se fritter, et le sel alcalin, en fondant, de se séparer du charbon ; il fournit, en outre, de l'acide carbonique qui entraîne les vapeurs métalliques.

Pendant longtemps la préparation du sodium présenta plus de difficultés que celle du potassium ; mais S[te]-Claire Deville ayant remarqué que les tartres qu'on employait pour obtenir le potassium renfermaient toujours du tartrate de chaux, lequel donnait par la calcination du carbonate de chaux, eut l'idée d'ajouter de la craie au mélange de carbonate de soude et de charbon qui servait à fabriquer le sodium.

Le dosage indiqué par ce savant chimiste est :

Carbonate de soude sec	20 parties.
Craie	3
Houille	9
	32

La craie a pour avantage d'empêcher le carbonate de soude de fondre ; sans elle, en effet, ce sel entrerait en fusion, tandis que le charbon s'en séparerait et viendrait flotter à la surface du bain. Sa présence est donc indispensable pour maintenir intime le mélange du carbonate alcalin et du charbon qui doit réagir sur lui. Ce mélange est introduit dans un grand cylindre de tôle, ayant $1^m,20$ de longueur, $0^m,41$ de diamètre intérieur et $0^m,02$ d'épaisseur, placé horizontalement dans un long fourneau à réverbère.

L'une des extrémités de ce cylindre est fermée par un disque percé d'un trou

dans lequel on engage un tube en fer de 5 à 6 centimètres de longueur et terminé en cône de façon à s'engager dans le récipient de Donny et Mareska, lequel est disposé de champ.

Le mélange, préalablement calciné afin d'augmenter sa densité et disposé dans des gargouses en toile ou en papier, est placé à l'extrémité du cylindre, puis poussé à la place qu'il doit occuper à l'aide d'un refouloir. La réduction du carbonate dure 4 heures; les gaz s'échappent et brûlent à l'extrémité du récipient, tandis que le sodium condensé s'écoule dans un vase contenant de l'huile de naphte.

Ces modifications ont permis de livrer le sodium à bas prix (9 fr. 25 le kilogr.).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU POTASSIUM.

Carbonate de potasse et potasse. — Le carbonate de potasse est connu depuis fort longtemps. Les Hébreux préparaient le *borith*, qui servait au blanchîment des étoffes, en filtrant de l'eau à travers des cendres végétales et évaporant jusqu'à siccité la liqueur filtrée. Le *borith* était donc du carbonate de potasse impur (1).

Le mot *lixivium* dérive du mot *lix*, qui veut dire lessive faite avec des cendres; la préparation du carbonate de potasse par le lessivage des cendres végétales était donc aussi connue des Romains. Pline et Columelle employent le mot *lixa*, signifiant *travailleur de cendres*.

Aristote dit que dans un certain endroit de l'Ombrie on brûlait différentes espèces de joncs, qu'on faisait bouillir les cendres avec de l'eau, et que par l'évaporation de la liqueur il se déposait, après le refroidissement, une quantité notable de sel que l'on recueillait.

La lixiviation méthodique était connue dès le XIe siècle et sans doute auparavant, ainsi qu'il résulte d'un passage tiré du manuscrit de St-Marc par M. Berthelot. On y lit en effet :

Fabrication de la lessive.

« Repartis quatre muids de cendres entre deux cuviers percés de trous au fond. Autour du trou le plus petit, du côté intérieur, mets un peu de foin, pour que la cendre n'obstrue pas le trou. Remplis le premier cuvier avec de l'eau; recueille le liquide filtré, qui en découle pendant toute la nuit, et mets-le dans le second cuvier. Garde ce qui filtre de ce second vase. Mets d'autre cendre (dans un troisième cuvier). Epuise-la avec le liquide sorti du second; il se forme une liqueur pareille au nard couleur d'or. Verse-le dans un quatrième cuvier; la liqueur devient piquante et forte. »

(1) L'eau, en filtrant à travers des couches de cendres, se charge ainsi d'un sel particulier, qui reste après l'évaporation de la liqueur, au fond du vase. C'est ce qui a valu plus tard à ce sel le nom de *pott-asche* (résidu du pot), d'où l'on a fait par corruption notre mot *potasse*.

Aujourd'hui encore on prépare le carbonate de potasse par le lessivage méthodique des cendres provenant de l'incinération des végétaux, surtout dans les pays où les forêts sont abondantes et le transport des bois difficiles, comme dans l'Amérique par exemple. Les plantes herbacées des steeppes de la Russie, les broussailles provenant de l'exploitation des forêts de l'Allemagne et des Vosges, les broussailles des maquis de Toscane sont aussi utilisées pour cet usage. D'autres sources fournissent actuellement le carbonate de potasse, ce sont : 1° les vinasses de betteraves traitées par un procédé indiqué en 1837 par M. Dubrunfant ; 2° le suint qui imprègne la laine des moutons.

Les alchimistes connaissaient non-seulement le carbonate de potasse, mais aussi la potasse caustique. Geber indique ainsi sa préparation : On prend deux parties de cendres et une partie de chaux vive ; on met le tout sur un filtre avec de l'eau. La liqueur qui passe est évaporée, et le sel reste sous forme solide.

Albert le Grand appelle la potasse *alcali ;* il la préparait également au moyen de la chaux. Il prescrit de préférence l'emploi des cendres de chêne pourri ; il conseille de la conserver dans un lieu sec et à l'abri du contact de l'air.

Black, en 1755, montra que les alcalis dans leur état naturel contiennent de l'air fixe, et qu'on peut leur enlever cet *air fixe* en les traitant par la chaux. Lorsqu'on mêle dans une lessive alcaline une certaine quantité de chaux, elle s'empare de l'*air fixe* contenu dans l'alcali, devient effervescente, insoluble dans l'eau, perd sa causticité et repasse à l'état de terre calcaire ; en même temps, l'alcali qui lui a cédé son air fixe ne fait plus effervescence avec les acides, ne peut plus cristalliser, devient déliquescent et caustique ; dans cet état, si on le fait dessécher au feu, on obtient la *pierre à cautère.* Il fit voir également qu'on pouvait priver les alcalis de l'air fixe qu'ils renferment en les traitant par le feu ou par les acides. Lavoisier montra plus tard que cet air fixe est l'acide carbonique.

Du temps de Lemery, on préparait le carbonate de potasse au moyen du résidu de la distillation du tartre. « Cassez la cornue qui a servi pour la distillation du tartre, dit Lemery, et prenez la masse noire que vous y trouverez ; calcinez-la entre des charbons jusqu'à ce qu'elle soit blanche. Jetez-la alors dans beaucoup d'eau chaude et faites une lessive, laquelle ayant été filtrée et versée dans un vaisseau de verre ou de grès, vous en ferez évaporer au feu de sable toute l'humidité ; il vous restera un sel blanc qu'on appelle *sel alkali du tartre.* Si vous exposez quelques jours ce sel de tartre dans un vaisseau de verre plat à la cave, il se résoudra en une liqueur qu'on appelle improprement *huile de tartre par défaillance.* »

En 1787, Berthollet indiqua un procédé pour préparer la potasse à l'état de pureté. On mêle la potasse perlasse avec deux fois son poids de chaux vive et dix fois son poids d'eau pure ; on fait bouillir le mélange pendant quelques heures dans un vaisseau en fer, ou bien on l'abandonne pendant 48 heures dans un vase de verre ; on filtre et on évapore très promptement la liqueur dans une bassine d'argent, jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour prendre par le refroidissement la consistance du miel. On ajoute alors de l'alcool, en quantité égale au tiers du poids de la perlasse employé. On agite le mélange, on le met

sur le feu, on le fait bouillir pendant une minute ou deux, et on le verse dans un vaisseau de verre fermé avec un bouchon de liège. La liqueur se sépare peu à peu en deux couches. La couche inférieure contient les matières étrangères, en partie dissoutes dans l'eau et en partie à l'état solide; la couche supérieure est une dissolution de potasse pure dans l'alcool. On décante la liqueur alcoolique dans une bassine d'argent, on la fait évaporer rapidement jusqu'à ce qu'il se forme une croûte à sa surface. On verse la liqueur dans un vase de porcelaine, où elle se solidifie. On brise la potasse et on l'enferme dans une fiole bouchant hermétiquement.

« L'alcali fixe, dit Macquer, est une substance saline qui paraît composée d'acide, de terre et d'un peu de phlogistique ; et dont les principes ont ensemble une moindre adhérence, que n'en ont les uns avec les autres ceux de l'acide. »

Nous avons déjà vu que Lavoisier considérait la potasse comme un oxyde. Davy, en décomposant la potasse par l'électricité en potassium et oxygène, établit sa véritable constitution.

Le potassium forme avec l'oxygène trois composés, qui sont :

Le sous-oxyde de potassium	K^2O
Le protoxyde de potassium ou potasse	KO
Le peroxyde de potassium	KO^3.

C'est Gay-Lussac et Thénard qui découvrirent, en 1811, le sous-oxyde et le peroxyde. « Nous parlerons d'abord des oxydes de potassium, disent ces deux célèbres chimistes dans leurs *Recherches physico-chimiques*. Déjà nous connaissons l'un de ces oxydes : c'est celui qui se forme quand on met le potassium en contact avec l'eau, et qui n'est autre chose que la potasse pure : mais il en est deux autres dont il n'a point été question, et que nous devons maintenant étudier.

« Le premier est au minimum d'oxydation ou moins oxydé que la potasse... On l'obtient, en renfermant pendant quelques jours, du potassium dans un vase d'une petite dimension, plein d'air, et dont le bouchon est de liège. Si le bouchon était de verre, l'oxydation ne pourrait être que superficielle.....

« Le peroxyde s'obtient pur et instantanément en brûlant, à l'aide d'une température élevée, le potassium dans le gaz oxygène.... »

Chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium était connu des anciens chimistes. On le désignait sous le nom de *sel fébrifuge de Sylvius*, parce que ce professeur de Leyde l'avait recommandé comme un spécifique dans les fièvres. On le nommait aussi *sel digestif*. Boerhaave, à une époque où on confondait encore la potasse et la soude, l'appela *sel marin régénéré*, Bergman le nommait *alcali végétal salé*.

Voici comment Lémery préparait ce sel : « Pulvérisez et mêlez ensemble huit onces de sel ammoniac et autant de sel fixe de tartre ; mettez promptement ce mélange dans une cucurbite de verre, et l'humectez avec cinq onces d'eau commune ; adaptez-y un chapiteau et un récipient; lutez exactement les jointures avec de la vessie mouillée; placez votre vaisseau sur le sable avec un petit feu au commencement pour échauffer la cucurbite peu à peu, et pour faire distiller

l'esprit goutte à goutte; mais lorsque vous verrez qu'il ne distillera plus rien, retirez le récipient et le bouchez exactement; augmentez le feu jusqu'au troisième degré, et le continuez environ deux heures, il s'y sublimera des fleurs blanches de sel ammoniac qui s'attacheront au bas du chapiteau en forme de farine. Il faut ramasser les fleurs avec une plume. Il restera au fond de la cucurbite neuf onces trois drachmes d'une masse blanche fine; il faut la faire fondre dans une quantité d'eau suffisante, puis, ayant filtré la dissolution, la faire évaporer jusqu'à siccité; vous aurez un sel très blanc... »

On appela ensuite ce sel *muriate de potasse*, et il conserva ce nom jusqu'à l'époque où Gay-Lussac et Davy établirent sa véritable composition.

En 1810, Davy émit l'opinion que les muriates secs pouvaient être regardés comme des combinaisons d'un corps simple, le chlore, avec les métaux; par conséquent, d'après cette théorie, le muriate de potasse devait être considéré comme du chlorure de potassium. En 1812, Gay-Lussac et Thénard se rallièrent à l'opinion de Davy.

D'après les analyses de Kirwan, de Wenzel et de Berzélius, le muriate de soude était formé de :

	Wenzel	Berzélius	Kirwan
Acide	35	35,85	36
Base	65	64,15	64
	100	100,00	100

En faisant une correction, d'après la théorie de Davy, c'est-à-dire en séparant la potasse de son oxygène et en l'ajoutant au montant de l'acide, on trouve que le chlorure de potassium est composé de:

	Berzélius	Kirwan
Chlore	48,114	48
Potassium	53,46	53,333

La composition exacte du chlorure de potassium est la suivante:

Chlore	47,55
Potassium	52.45
	100,00

Aujourd'hui, le chlorure de potassium est extrait: 1° de la *carnallite* des mines de Stassfurt (chlorure double de potassium et de magnésium); 2° des cendres de varech; 3° des eaux-mères des marais salants par le procédé de Balard et par le procédé de M. Merle.

C'est le chlorure de potassium qui fournit la plus grande partie de la potasse employée dans l'industrie.

Iodure de potassium. — L'iodure de potassium a été découvert, en 1813, par Gay-Lussac et par Davy, par la combinaison directe du potassium et de l'iode, et par la réaction de l'iode sur une dissolution concentrée de potasse. « Je chauffai un peu de potassium dans un petit tube en verre, dit Davy, et je passai de la vapeur d'iode sur lui; au moment que la vapeur fut en contact avec le po-

tassium, il y eut inflammation, et le potassium brûla lentement avec une couleur bleue pâle. En répétant l'expérience avec un appareil au mercure, il n'y eut aucun dégagement de gaz. La substance formée par l'action du potassium était blanche, il y eut effevescence en l'exposant à l'action de l'acide sulfurique, et la nouvelle substance (iode) reparut. Il était évident que dans cette expérience, il n'y avait pas eu de décomposition de ce corps, le résultat parut dépendre uniquement de sa combinaison avec le potassium. »

Bromure de potassium. — Le bromure de potassium a été découvert par Balard, en 1826. « J'ai employé, dit-il, plusieurs procédés pour la préparation du bromure de potassium : 1° Je l'ai obtenu en plongeant le métal dans la vapeur du brome ; 2° en décomposant par son moyen l'acide hydro-bromique ; 3° en unissant directement cet acide à la potasse, évaporant la dissolution et desséchant le résidu ; 4° les cristaux cubiques que l'on obtient en saturant par la potasse l'éther chargé de brome peuvent être conçus, ou comme un hydro-bromate de potasse, ou comme un bromure de potassium. »

Sulfate de potasse. — Ce sel est connu depuis fort longtemps ; il est probable que sa découverte est due à l'examen qu'on fit de ce qui restait dans la cornue après avoir préparé l'acide nitrique par la distillation d'un mélange d'acide sulfurique et d'azotate de potasse. Il a reçu autant de noms qu'on a trouvé de différentes manières de le préparer, ou qu'il a plu à l'opérateur de lui donner. On le désigna sous les noms de *spécificum purgans, nitrum fixum, arcanum duplicatum, panacea holsatica, sel de Duobus, sel polychreste de Glaser* ; mais il était le plus habituellement connu sous le nom de *tartre vitriolé,* qu'il conserva jusqu'à l'époque de la création de la nomenclature.

Glaser le préparait en distillant un mélange de soufre, de salpêtre et d'urine.

Tachenius (XVII° siècle) préparait le *tartre vitriolé* (sulfate de potasse) en versant de l'huile de vitriol sur du sel de tartre (carbonate de potasse) jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence ; en évaporant la liqueur, il obtenait le sulfate de potasse cristallisé. Il l'obtenait aussi en traitant une solution de vitriol vert (sulfate de fer) par le sel de tartre jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de précipité ; la liqueur filtrée donnait par évaporation des cristaux de sulfate de potasse.

Le *sel de prunelle* n'était que du sulfate de potasse fondu ; on l'obtenait en projetant des fleurs de soufre sur du nitre en fusion. « Faites fondre, dit Glaser, une livre de salpêtre bien purifié dans un bon creuset. Dès qu'il sera fondu et rendu bien coulant, jetez-y peu à peu une once de fleurs de soufre ; et lorsqu'elles seront exhalées, jetez le salpêtre dans une bassine bien nette, et l'étendez comme une plaque, laquelle on peut rompre et garder sèchement dans quelque vase bien bouché. »

Lemery préparait ainsi le sulfate de potasse : « Mettez dans une cucurbite de verre la quantité qu'il vous plaira d'huile de tartre faite par défaillance (voir *carbonate de potasse*), versez dessus peu à peu de l'esprit de vitriol rectifié, il se fera une grande effervescence ; continuez à en mettre jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'ébullition. Placez alors votre cucurbite sur le sable, et faites évaporer à petit feu toute l'humidité ; il vous restera un sel très blanc que vous garderez dans une fiole bien bouchée. »

Le résidu qui restait dans la cornue après le traitement du nitrate de potasse par l'acide sulfurique était appelé *panacea duplicata* ou *arcanum duplicatum*. On raconte que le duc de Holstein acheta, vers 1663, moyennant 400 dollars, le procédé de la préparation de ce sel, qui, alors, était employé contre les fièvres, la pierre et le scorbut.

Rouelle distingua le sulfate de potasse du bisulfate.

Sulfate de potasse. — Ce sel a été découvert par Stahl qui le préparait en exposant des linges imbibés de carbonate de potasse au-dessus de soufre enflammé ; on le désignait, pour cette raison, sous le nom de *sel sulfureux de Stahl*. Il n'a été bien connu qu'après les travaux de Berthollet, Fourcroy et Vauquelin.

Azotate de potasse. — La substance que les anciens désignaient sous le nom de *nitrum*, était essentiellement différente de celle que nous appelons *nitre* ou *salpêtre* ; c'était très probablement un carbonate de soude naturel. Ce n'est qu'au VIII[e] siècle, dans les ouvrages de Geber et de Marcus Græcus qu'on trouve signalé pour la première fois, sous la dénomination de *sal petræ* et *sal petrosum*, un corps dont les propriétés sont incontestablement celles du salpêtre. Les premières notions sur ce corps paraissent avoir pénétrées d'Orient en Europe en même temps que la poudre, par l'intermédiaire des Arabes. Plus tard, au XIII[e] siècle, Raymond Lulle le désigna sous le nom de *sal nitri*, et au XIV[e] siècle, Agricola l'appelle *nalinitrum*. C'est à partir du XVII[e] siècle que le mot *nitrum* fut pris dans le sens qu'il a conservé jusqu'à notre époque.

Ce fut Boyle qui démontra, par la synthèse, que le salpêtre est un composé de potasse et d'acide azotique, en traitant à chaud les cendres des végétaux par l'acide azotique et en faisant ensuite évaporer la liqueur.

Le salpêtre se rencontre naturellement dans certains pays chauds, en Egypte, en Perse, au Bengale, en Hongrie, en Espagne, où il forme à la surface du sol des efflorescences, lorsque la saison des pluies a fait place à la sécheresse et à chaleur. On le préparait autrefois par le lessivage des matériaux salpêtrés contenant surtout de l'azotate de chaux, recueillis sur les murs des étables et autres contructions exposées à l'humidité et aux émanation ammoniacales. On provoquait aussi sa formation dans les *nitrières artificielles*, en abandonnant au contact de l'air des matériaux divers, tels que terre, mortier, débris de démolition, cendres de bois, qu'on arrosait de temps en temps avec des urines ou du purin.

Pour convertir en salpêtre la totalité des azotates contenus dans les matériaux salpêtrés, on épuisait ceux-ci par l'eau en les soumettant à un lessivage méthodique, on les concentrait et on les traitait par une lessive de cendres de bois riches en potasse. L'azotate de chaux se convertit ainsi partie en sulfate, partie en carbonate de chaux, et le sulfate ainsi que le carbonate de potasse en salpêtre. L'azotate de magnésie est également décomposé par le carbonate de potasse. La solution ne renferme plus alors que de l'azotate de potasse accompagné d'azotate de soude et de chlorures alcalins. On isolait le premier de ces sels par cristallisation et on le soumettait au raffinage. Ce procédé, qui avait pris en France un grand développement durant le blocus continental, fut ensuite modifié. On précipitait la magnésie par la chaux, et on transformait l'azotate de chaux en azotate de soude

puis on traitait ce sel par le chlorure de potassium comme on le fait actuellement.

« Aucun phénomène peut-être, a dit Thomson, ne parut d'un plus grand intérêts pour la philosophie chimique, que celui de la régénération continuelle du nitre dans certains lieux, après qu'il en a été extrait. Comme on en fait une consommation prodigieuse dans l'art de la guerre, et que la nature ne nous en offre pas d'immenses magasins en grandes masses, comme de quelques autres sels, sa reproduction annuelle est la seule source d'où nous puissions nous le procurer.

« Il devenait donc de la plus grande importance de découvrir, s'il était possible, le moyen que la nature emploie pour le former, afin de nous rendre capable d'imiter son procédé par l'art, ou du moins d'en faciliter et d'en accélérer à volonté la marche. On a fait en conséquence de grands et de nombreux efforts, tant pour expliquer cette formation, que pour parvenir à l'opérer. »

« Les alchimistes pensaient, disent MM. Pelouze et Frémy, que l'atmosphère était la source de l'acide nitreux (a. azotique) qui existe dans les terres arables et y forme le nitre.

« Glauber est le premier chimiste qui rejette cette opinion et qui attribue au salpêtre trois origines différentes. Il admet « 1° Que ce sel est tout formé dans les végétaux et qu'il passe de là dans les animaux qui se l'assimilent dans les voies de la digestion ; 2° qu'il se produit une quantité considérable de ce sel par la décomposition des matières végétales et animales ; 3° enfin, qu'indépendamment de ce salpêtre, en quelque sorte factice, il s'en rencontre de naturel dans le règne minéral. » Glauber admet également que le sel marin peut se transformer en nitre.

« Stahl considère l'acide constitutif du nitre « comme une modification de l'*acide universel*, une combinaison d'*acide vitriolique* avec le *phlogistique* ou *air inflammable* qui s'émane des matières en putréfation. »

« En 1717, dans deux mémoires présentés à l'Académie des Sciences, Lemery fils s'efforce de prouver, comme Mariotte l'avait fait peu de temps avant lui, que « le nitre existe tout formé dans les végétaux ; qu'il passe de ceux-ci dans les animaux par la nutrition ; que le nitre que l'on retire, par lixiviation, des terres dans laquelle on a mêlé des substances végétales ou animales, n'est autre chose que celui qui existait tout formé, et qui a été séparé par la fermentation des parties huileuses et mucilagineuses. »

« En 1749, Piertsh, dans un mémoire couronné par l'Académie de Berlin, qui avait mis au concours la question de la nitrification, avance, comme Stahl, « que l'acide du nitre est composé d'un *acide vitriolique* en quelque sorte affaibli par du phlogistique qui s'échappe des matières végétales en putréfaction. Les circonstances qui lui paraissent les plus propres à favoriser la nitrification sont : 1° la présence d'une terre calcaire qui fixe l'acide du nitre et lui fournit une base ; 2° la grande porosité de la terre, qui laisse un libre passage à l'air ; 3° la putréfaction des matières végétales ou animales, et l'émanation de l'alcali qui s'en dégage ; 4° une certaine proportion de chaleur et d'humidité. »

« Il cherche à prouver que les végétaux qui croissent dans un terrain quel-

conque, ont la propriété d'attirer et de se rendre propre une grande partie de nitre qu'il contient. Il établit ensuite que, dans la construction des nitrières, les murs doivent contenir de la terre calcaire ; si même on voulait obtenir tout d'un coup du nitre parfait, il faudrait employer un alcali fixe et le mélanger avec la terre : il conseille à cet égard de faire ramasser avec soin les cendres pour les faire entrer dans la composition des murs. Il croit que la terre noire qui se trouve à quelques pouces sous le gazon est une des plus disposées à se salpêtrer, et que de tous les excréments, ceux de pigeons réussissent le mieux pour la fabrication du salpêtre.

« A peu près à la même époque, Bertrand, Grunner, Neuhaus, publient des mémoires dans lesquels ils s'occupent principalement de la construction des nitrières artificielles.

« En 1777, Clouet et Lavoisier remarquent que certaines terres des champs, soumises à la lixiviation, donnent des quantités considérables de salpêtre lorsqu'on les expose ensuite aux influences sous lesquelles elles se trouvaient avant les lavages.

« La même année, de La Rochefoucauld trouve, à la Roche-Guyon, de la craie qui, soumise également à des lavages, se salpêtre après une exposition à l'air. Ainsi, un mur éloigné de toute habitation, construit avec de la terre lavée et exposée pendant un an à l'air, lui donne, par de nouveaux lavages, une quantité notable de salpêtre.

« Dolomieu fait des observations analogues à Malte.

« J'ai vu, écrit-il à de La Rochefoucauld, qu'une partie d'argile et deux par-
« ties à peu près de terre calcaire ou de détritus de rocher de cette espèce, for-
« maient un composé plus propre à la production du salpêtre que la simple
« terre calcaire exposée au contact de l'air. Tout notre terre végétale de Malte,
« formée par une petite portion d'argile rouge ou par le détritus du rocher cal-
« caire, était employée avec succès dans notre manufacture ; elle se salpêtrait
« en très peu de temps et produisait un nitre plus abondant, plus pur et plus
« facile à *dégraisser* qu'une terre calcaire simple. On pourrait, en répétant cette
« expérience, savoir si l'observation est particulière au climat de Malte, quelle
« est entre ces terres la proportion la plus propre pour servir de matrice au
« nitre, et si elles donnent plus de nitre à base alcaline que la craie seule. Je
« crois que les découvertes sur la génération du salpêtre pourront bien aussi
« nous instruire sur les principes de la végétation. Pour mettre un terrain dans
« son plus grand rapport, dans sa plus grande valeur, fait-on autre chose,
« par les labours multipliés, que présenter successivement au contact de l'air
« les différentes parties de la surface du terrain ? On introduit des substances
« animales ou végétales en putréfaction, on mêle à une terre trop argileuse ou
« trop tenace, de la marne calcaire et différentes espèces de sels ; à une terre
« maigre et crétacée, de l'argile, etc., tous moyens employés avec succès pour
« avoir du nitre. Aussi n'est-il point de terre en plein rapport qui ne donne du
« nitre par la lixiviation ; j'en ai fait l'expérience dans plusieurs provinces de
« France et de Malte. M. Bowles l'a faite en Espagne. D'après cela, ne pourrait-
« on pas soupçonner qu'un des principes de la végétation, une de ses princi-

« pales causes et qui la met en action, est ce même sel nitreux dont on cherche « maintenant à deviner la génération ? On pourrait suivre plus loin cette ana- « logie entre les moyens de produire du salpêtre et ceux dont on se sert pour « mettre une terre dans sa plus grande valeur ; ce simple aperçu doit suffire « pour faire des observations relatives à ce double objet. »

« Clouet et Lavoisier se rendent à la Roche-Guyon, et constatent que la craie, exposée à l'action de la pluie et éloignée de toute habitation, contient du salpêtre. Ils admettent que l'acide azotique n'est pas préexistant dans les craies de la Roche-Guyon, mais qu'il s'y produit par l'action de l'air et par le concours de différentes circonstances difficiles à saisir et à peu près de la même manière que la craie dans les nitrières artificielles.

« De plus ils pensent que, non-seulement il se forme de l'acide azotique dans la craie de la Roche-Guyon, mais il paraît prouvé qu'il s'y forme aussi de l'alcali fixe. Enfin, de ce que les craies exposées à l'air, dans des lieux éloignés de toute habitation, se changent en nitre à base terreuse, ils en concluent que la seule action de l'air suffit pour former ou pour développer ce sel dans la craie. A la suite d'un voyage qu'ils font en 1778, dans la Touraine et dans la Saintonge, ils reconnaissent encore que le *tuffau* ou calcaire de ces contrées se salpêtre très facilement, même dans les lieux éloignés des habitations.

« En 1782, Thouvenel remporte le prix du concours que l'Académie des Sciences avait institué en 1776 pour résoudre le problème de la nitrification et pour lequel 66 mémoires furent présentés.

« Thouvenel annonce que le nitre ne peut se former que sous l'influence de l'air, de l'humidité et d'une matière organique en putréfaction. Ayant exposé de la craie bien lavée à l'action de l'air, il trouve qu'elle ne renferme pas de nitre ; tandis que si la même craie est placée dans un panier au-dessous duquel est du sang en putréfaction, il constate la production d'une quantité notable de salpêtre.

« En 1784, Cavendish démontre que, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote et l'oxygène peuvent se combiner pour former de l'acide azotique hydraté, si l'expérience est effectuée en présence de l'eau, ou bien un azotate alcalin si les gaz se trouvent au contact d'une dissolution alcaline.

« En 1823, une discussion s'élève entre Gay-Lussac et Longchamp. Gay-Lussac, s'appuyant sur l'expérience de Thouvenel et sur les siennes, avance que le salpêtre ne peut jamais se produire que sous la double influence de l'air et d'une matière organique azotée. Regardant le lavage de la craie comme une opération très délicate, il pense qu'elle n'a pas été faite avec toutes les précautions désirables dans les expériences citées précédemment.

« Longchamp, rappelant l'existence des nitrières naturelles de l'Inde, de l'Egypte, de l'Espagne et de la France (Roche-Guyon) et s'appuyant principalement sur les observations de Lavoisier et sur celles de La Rochefoucauld, affirme au contraire que le nitre peut se former directement avec les éléments de l'air atmosphérique.

« Cette discussion importante laisse cependant la question indécise et prouve qu'elle doit être soumise à l'épreuve d'expériences nouvelles..... »

On peut assigner aux azotates trois origines distinctes. Ils peuvent être produits : 1° par la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène ; 2° par l'oxydation de l'ammoniaque ; 3° par l'oxydation des matières organiques azotées, en présence de composés alcalins et d'un corps poreux.

A ces conditions, s'en joint une autre, sans doute la plus importante, c'est la présence d'un ferment particulier qui fait passer l'ammoniaque résultant de la décomposition des matières organiques azotées à l'état d'acide azotique, ainsi que l'ont montré récemment MM. Schlœsing et Muntz. Ce ferment est un organisme aérobie, présentant la forme et l'aspect des germes de bactéries ; il se reproduit par bourgeonnement et a été nommé *micrococcus punctiforme*. L'air est très pauvre en ferment nitrique, qui se rencontre surtout dans le terreau, la terre arable, les eaux de rivière, etc. La terre arable est le siège d'une nitrification énergique qui a pour effet de rendre assimilable aux végétaux l'azote des matières organiques que renferme le sol. C'est à un phénomène de ce genre qu'il faudrait, selon M. Muntz, attribuer la production du nitre sodique au Pérou, qui serait formé par l'action du chlorure de sodium sur l'azotate de calcium dû à la fermentation nitrique. Dans tous les pays où on rencontre l'azotate de potasse, il existe dans le sol une roche feldspathique décomposée ; cette roche fournit la potasse nécessaire à la formation du salpêtre, lequel arrive ensuite à la surface par capillarité. Un air sec et un lieu où il ne tombe que peu d'eau sont des conditions nécessaires pour que ce sel puisse prendre naissance et se conserver.

D'après M. Berthelot, le premier édit qui, en France, fasse mention de l'industrie du salpêtre, est de 1540 ; il institue des salpêtriers commissionnés, chargés de la recherche et de l'extraction du salpêtre. Ces salpêtriers avaient le droit d'exploiter, partout où ils existaient, les matériaux salpêtrés : écuries, bergeries, étables, caves, celliers, colombiers, matériaux de démolition, etc. Ils pratiquaient la *fouille*, c'est-à-dire qu'ils enlevaient les terres des caves, étables, bergeries, à condition de ménager les fondations. On ne pouvait pas démolir les vieilles constructions sans prévenir les salpêtriers, qui venaient ensuite sur place désigner les matériaux qu'ils se réservaient. Ils avaient le droit de pénétrer chez les particuliers pour faire leurs recherches, d'installer leurs appareils dans les halles publiques, dans les cours, etc. Ils étaient exempts du logement des gens de guerre, du droit de péage sur les ponts et les routes ; les communes devaient fournir le bois nécessaire à leur travail, parfois le logement, donner des voitures pour le transport de leurs instruments et du salpêtre fabriqué jusqu'à la raffinerie.

En France, la récolte du salpêtre s'élevait à l'époque de Louis XIII à 3.500.000 livres ; sous Louis XIV, à 1.800.000 livres seulement, parce qu'à cette époque on commençait déjà à tirer une assez grande quantité de salpêtre des Indes.

En 1777, Turgot rendit un décret qui interdisait la fouille des caves, celliers à vin et lieux d'habitation personnelle ; toute commune qui établissait une nitrière artificielle était exemptée complètement de la fouille. On comptait sur le salpêtre des Indes et on espérait beaucoup sur les nitrières artificielles.

Pendant les guerres de la Révolution, la France bloquée ne pouvait plus recevoir le salpêtre des Indes ; il fallut tirer du sol de la patrie l'énorme quantité de ce sel

dont on avait besoin. Un décret du 14 frimaire, an II, invite tous les citoyens à lessiver eux-mêmes les murs de leurs caves, écuries, bergeries, pressoirs, celliers, remises, étables, etc. Le prix du salpêtre récolté fut fixé à 24 sous la livre. On créa à Paris 60 ateliers fabriquant chacun 800 livres de salpêtre par décade ; le même mouvement se produisit dans tout la France ; six mille ateliers se formèrent, et on récolta en une seule année 16 millions de livres de salpêtre qui fournirent la quantité de poudre nécesaire au service des canons récemment fondus.

Après le premier Empire, on put de nouveau se procurer du salpêtre des Indes, et la fabrication par les matériaux s'abaissa rapidement.

L'affranchissement des colonies espagnoles eut pour résultat l'exploitation régulière des minerais d'azotate de soude du Chili ; la concurrence devint alors impossible, et depuis 1840, les anciens salpêtriers ont disparu.

C'est le nitrate de soude qui aujourd'hui est la principale source du salpêtre, et il en sera probablement de même jusqu'à l'épuisement des couches naturelles.

Peut-être alors faudra-il revenir aux anciens procédés.

Pendant le siège de Paris (1870-71), le Comité de défense, craignant que la poudre ne vînt à manquer, institua une commission, présidée par M. Berthelot, pour faire les recherches nécessaires à la production du salpêtre. D'après ses intéressants travaux, ce savant crut pouvoir alors avancer que, si cela devenait nécessaire, on tirerait plusieurs centaines de milliers de kilogr. de nitrate de potasse des matériaux salpêtrés que fourniraient Paris et ses environs. Un mois devait suffire, au besoin, pour recueillir et purifier cette énorme quantité de salpêtre.

Le salpêtre est obtenu aujourd'hui : 1° par le lessivage des matériaux salpêtrés 2° par les nitrières artificielles ; 3° par la conversion de l'azotate de soude du Chili en azotate de potasse au moyen du chlorure de potassium, du carbonate de potasse ou de la potasse caustique.

Poudre. — Jusqu'à présent il est assez difficile d'indiquer d'une manière précise l'époque de la découverte de la poudre, et à plus forte raison d'en connaître l'auteur, malgré les recherches pleines d'érudition des généraux Favé et Piobert et de MM. Reynaud, La Cabanne, Lalanne, Hœfer, Upmann et Von Meyer ; mais on peut cependant, à l'aide des travaux de ces savants, arriver sinon à la certitude, du moins à une grande probabilité. Peut-être pourra-t-on plus tard, au moyen de manuscrits inconnus jusqu'à ce jour, déterminer exactement à quelle époque et chez quelle nation on fit usage pour la première fois de la poudre à canon ; mais il est permis de douter qu'on puisse jamais savoir le nom de l'inventeur, par la raison bien simple, croyons-nous, que la découverte de la poudre ne doit pas être attribuée à un seul homme, mais bien à une succession d'hommes qui sont venus à tour de rôle, soit modifier le mélange des éléments constitutifs de la poudre, soit faire connaître une de ses nouvelles propriétés.

Pendant longtemps la poudre, comme le feu grégois et d'autres mélanges inflammables, ne servit que de matière incendiaire, pour la fabrication des artifices ; c'est là une de ses propriétés les plus simples ; mais on ignorait encore sa

force balistique, développée par la combustion, c'est-à-dire sa principale propriété.

On peut donc faire deux parts bien distinctes dans l'historique de la poudre : rechercher comment et chez quelle nation on est arrivé : 1° à faire le mélange des trois éléments qui la constituent ; 2° à découvrir et à utiliser sa force de projection.

Le salpêtre est très répandu en Chine et dans les Indes ; il se forme naturellement à la surface du sol, et il suffit d'un simple lessivage à l'eau pour le recueillir ; il est donc fort probable que ce sont les Orientaux qui les premiers ont eu connaissance de ce sel. La propriété qu'il possède de fuser sur les charbons incandescents et d'activer la combustion a dû être remarquée assez rapidement ; il était dès lors tout naturel de le mêler à d'autres substances inflammables pour en augmenter les effets.

Le Père Amyot (Mémoires des missionnaires de Péking) rapporte que, d'après un manuscrit chinois, la poudre et ses effets étaient incontestablement connus en Chine plusieurs siècles avant J.-C. Sans tomber dans l'exagération des historiens de cette contrée, il est permis de croire que dès le commencement de l'ère chrétienne, les Chinois connaissaient les effets les plus simples de la poudre et son usage pour la confection des artifices, des fusées, etc. Mais cet art resta stationnaire entre leurs mains et ne fit aucun progrès.

On a prétendu qu'ils connaissaient la force balistique de la poudre et qu'ils en avaient fait usage, notamment pendant le siège de Caifong-fou, qui eut lieu en 1232 ; mais ce fait repose uniquement sur la mauvaise interprétation d'un mot chinois.

D'après le missionnaire Gaubil, auquel on doit la traduction de l'ouvrage chinois qui fait mention de ce siège, le mot *ho-pao* ne doit pas être traduit par arme à feu : en effet *ho* signifie feu, et *pao*, machine qui lance des pierres ; de sorte que les *ho-pao* n'étaient autre chose que des engins lançant des matières inflammables, et non des armes utilisant la force de projection de la poudre.

M. Quatremère, dans sa traduction de l'*Histoire des Mogols*, dit en parlant du siège cité plus haut, que les Chinois lançaient des boulets de pierre ronds de différents poids ; qu'il y avait dans la ville des ho-pao dans lesquels on mettait de la poudre, et que cette poudre prenant feu, ils éclataient comme un coup de tonnerre, qu'ils se faisaient entendre à plus de cent lys (10 lieues) et que leurs effets s'étendaient à un demi-arpent de terre autour du lieu où ils éclataient. Rien, dans ce passage, n'autorise à croire qu'on se servait de poudre pour envoyer ces boulets de pierre, qui étaient très probablement lancés au moyen de machines. La fin du passage tiré de l'ouvrage de M. Quatremère semble prouver que les projectiles envoyés par les ho-pao étaient tout simplement des vases contenant des matières incendiaires, peut-être de la poudre, auxquelles on mettait le feu au moyen d'une mèche, avant de les lancer, comme on le fit longtemps pour le tir des bombes. Ces vases, arrivés à destination, se brisaient soit par le choc qui résultait de leur chute, soit parce que les matières contenues dans leur intérieur les faisaient éclater, et le feu se communiquait aux objets environnants.

Ainsi les Chinois connaissaient bien un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon, et l'employaient pour fabriquer des matières incendiaires ou des artifices, mais ils ignoraient l'usage de la poudre au point de vue de l'artillerie. On peut en donner encore d'autres preuves. Marco-Polo, dans sa *Relation sur l'Empire chinois*, décrit avec soin les chasses, les combats, et quoiqu'il entre dans les plus grands détails à ce sujet, il ne parle nulle part de la poudre. Est-il admissible, si ce peuple s'était servi d'armes à feu, que Marco-Polo ait passé sous silence un fait aussi remarquable? Bien plus, en 1621, la ville de Macao fit présent à l'empereur de Chine de trois canons; on les amena à Pékin et on les tira devant des mandarins, qui, raconte Du Halde, furent profondément étonnés.

Ainsi, non-seulement les Européens ne sont pas redevables aux Chinois de l'emploi de la poudre comme moteur, mais ce sont eux, au contraire, qui leur firent connaître son usage dans l'artillerie.

En 1775, Warren Hastings, gouverneur général du Bengale, fit traduire les codes indiens par Halhed, et on a cru pouvoir s'appuyer sur les deux passages suivants pour affirmer que les Indiens connaissaient les armes à feu. On lit dans l'un : « L'autorité ne doit pas faire la guerre avec des engins déloyaux, ou avec des armes empoisonnées, ou avec des canons ou des fusils, ou avec toute autre espèce d'armes à feu », et dans le second : « Si des herbes sèches, du bois à brûler, des tuiles ou des feuilles, ou des objets en cuir, ou des os, ou des sabres, ou des épées, des poignards, des mousquets ou autres engins militaires de même espèce sont pris à crédit et ne sont pas payés au bout de cinquante mois, il ne sera dû aucun intérêt, à moins de convention spéciale. »

Or, d'après une communication du professeur Windish faite à MM. Upmann et Von Meyer, et rapportée dans leur ouvrage sur la poudre, les mots sanscrits *cata-ghna* (canon) et *agni-astra* (mousquet) ne sont que des mots créés artificiellement pour désigner des objets, dont il n'est fait aucune mention dans la véritable littérature sanscrite. *Agnis* (latin, ignis) signifie feu, et *astra*, arme de jet, projectile, flèche; *agnis-astra* veut donc dire projectile à feu, flèche incendiaire; de même *cata* (centum) signifie cent, et *ghna* tuant; *cata-ghna* désigne donc simplement une arme meurtrière quelconque. Donc les Indiens, comme les Chinois, ont dû connaître la poudre, leur sol produisant beaucoup de salpêtre, mais ils ne s'en servirent uniquement que comme matière incendiaire.

Les Arabes eurent, à différentes reprises, de fréquentes communications avec les Chinois; dès le Ier siècle de l'hégire, ceux-ci entretenaient une ambassade à la Mecque. Ces relations, très suivies pendant les VIII et IXe siècle de l'ère chrétienne, cessèrent pendant quelque temps et ne furent reprises qu'après la conquête de la Chine par les Mogols. Aussi est-il très probable que la connaissance des compositions salpêtrées remonte chez les Arabes à une époque très reculée; le salpêtre est désigné dans la langue arabe sous le nom de *neige de la Chine*, et les mots *roue de la Chine*, *fleurs de la Chine*, *la lance avec les flèches de la Chine*, qu'ils donnaient à certaines de ces compositions, semblent prouver en effet qu'ils en devaient la connaissance aux Chinois. Ils ne les employèrent jusqu'au XIIIe siècle qu'aux mêmes usages; mais, à cette époque, ils découvrirent la force balistique de la poudre et surent l'utiliser pour leur défense.

Dans un manuscrit déposé à la Bibliothèque, et dont l'auteur mourut en 1295, on trouve trois dosages différents pour la composition de la poudre, ce qui prouve un art assez avancé.

Baroud	10 drachmes	Soufre	1 »	Charbon	2 »
—	10 id.	—	1 $^1/_4$	—	2 $^1/_2$
—	10 id.	—	1 $^1/_8$	—	1 $^1/_4$

Le mot *baroud*, par lequel est désigné le salpêtre, signifie en forme de grêle; il indique que ce sel a subi une préparation destinée à le débarrasser des autres matières avec lesquelles on le trouve mélangé dans la nature. Cette opération est très importante au point de vue de la force projective de la poudre, car les autres substances non combustibles mêlées au salpêtre retardent l'inflammation du mélange ; la combustion, au lieu de se faire brusquement, se propage peu à peu, et l'expansion des gaz qui en résultent, n'a pas assez de puissance pour chasser un projectile. Il a donc fallu apprendre à purifier le salpêtre avant d'employer la poudre comme moteur.

On lit dans de vieilles chroniques, qu'en 1257, les Arabes, assiégés dans Niebla en Espagne, lançaient des pierres et des dards avec des machines, ainsi que des traits de tonnerre avec feu ; en 1323, le roi de Grenade ayant mis le siège devant Bacca, se servait contre la ville de machines et d'engins lançant des globes de feu avec grands tonnerres. Peut-être ne faut-il encore voir ici que des machines semblables aux balistes des Romains, envoyant à l'aide de ressorts des globes remplis de matières inflammables. On ne peut rien affirmer à ce sujet, mais MM. Reynaud et Favé ont découvert, dans la Bibliothèque de St-Pétersbourg, un manuscrit arabe datant du XIVe siècle, dans lequel se trouvent la description et les dessins d'armes à feu, tellement imparfaites et si primitives, qu'il est permis de penser que c'est à cette époque qu'elles furent inventées.

Voici les passages les plus importants de ce manuscrit :

« Baroud 10 drachmes, charbon 2, soufre 1 $^1/_2$. Tu le réduiras en poudre « fine et tu en rempliras la moitié du madfaa ; tu n'en mettras pas davantage « de peur qu'il ne crève ; pour cela, tu feras faire par le tourneur un madfaa de « bois qui sera pour la grandeur en rapport avec sa bouche ; tu y pousseras « la drogue avec force ; tu y ajouteras soit le bondoc, soit la flèche, et tu met« tras le feu à l'amorce. La mesure du madfaa sera en rapport avec le trou ; s'il « était plus profond que l'embouchure n'est large, ce serait un défaut. Gare aux « tireurs ! Fais bien attention. »

Le madfaa était un tube en fer ou en bois qu'on remplissait à moitié avec de la poudre, ainsi que le prouve la citation ci-dessus, et qu'on chargeait ensuite avec une flèche ou un petit projectile. Cette citation nous indique l'origine des armes à feu, et c'est là qu'il faut voir la véritable découverte de la poudre, c'est-à-dire l'emploi de sa principale propriété.

Il est donc à peu près certain que ce sont les Arabes d'Espagne qui ont introduit l'usage de la poudre en Europe. Marcus Græchus, Albert-le-Grand, Roger

Bacon, Tillieri, Schwartz, auxquels on a attribué successivement l'invention de la poudre, ne connaissaient que des matières incendiaires, détonantes, mais ignoraient complètement l'emploi qu'on pouvait en faire pour lancer des projectiles, ainsi que nous allons le prouver en rapportant les citations de leurs ouvrages. sur lesquelles on a l'habitude de s'appuyer pour essayer de prouver, au contraire, qu'ils connaissaient la force motrice de la poudre.

Marcus Græchus, dans son *Libri ignium*, dit :

« Prenez une livre de soufre pur, deux livres de charbon de vigne ou de saule, « six livres de salpêtre. Broyez ces trois substances dans un mortier de marbre, « de manière à les réduire en poudre très fine. Après cela, on mettra la quantité « que l'on voudra de cette poudre dans une enveloppe destinée à voler en l'air « ou à produire une détonation.

« Remarquez que l'enveloppe destinée à voler doit être grêle, longue, et rem- « plie avec de la dite poudre bien bourrée, tandis que l'enveloppe qui produit « la détonation doit être courte, épaisse, seulement à demi-remplie de poudre et « fortement liée aux deux bouts avec un fil de fer.

« Notez qu'il faut dans l'une et l'autre enveloppe, pratiquer une petite ouver- « ture afin que l'on puisse y porter la mèche. »

« *Feu volant.* — Se fait avec du charbon de vigne ou de saule, du salpêtre et « du soufre. Pour faire ce mélange, il faut avoir soin que la quantité de charbon « employée soit triple de celle du soufre, et que celle du salpêtre soit triple de « celle du charbon. »

On trouve, dans le *De Mirabilibus mundi* d'Albert-le-Grand, le passage suivant, qui, très-probablement, a été copié sur le précédent :

« *Feu volant.* — Prenez une livre de soufre, deux livres de charbon de saule, « six livres de salpêtre, réduisez ces matières en une poudre très-fine dans un « mortier de marbre. Pour produire du bruit, on met de cette poudre jusqu'à la « moitié d'un tuyau de papier court et épais ; pour que ce tuyau vole en l'air, « il faut qu'il soit au contraire long, grêle et parfaitement plein. »

Relativement à la poudre, voici ce qu'on rencontre dans les ouvrages de Roger Bacon :

« Nous pouvons, avec le salpêtre et d'autres substances, composer artificiel- « lement un feu susceptible d'être lancé à toute distance. On peut aussi parfai- « tement imiter la lumière de l'éclair et le bruit du tonnerre. Il suffit d'em- « ployer une très petite quantité de cette matière pour produire beaucoup de « lumière accompagnée d'un horrible fracas : ce moyen permet de détruire une « ville ou une armée. »

« Pour produire le phénomène de l'éclair ou du tonnerre, il faut prendre du « soufre,du salpêtre et Luru Vopo Vir can utriet,(ce qui probablement veut dire « du charbon ; Bacon, suivant la coutume des savants de cette époque, ne vou- « lait pas vulgariser ses connaissances).

Cette expérience, dit-il, est connue comme un jeu d'enfant dans beaucoup de pays.

Nulle part, ces auteurs ne se donnent comme étant les inventeurs des compositions dont ils parlent ; il est donc très présumable qu'ils les avaient prises dans les livres arabes.

Ainsi, la poudre étaient connue dès cette époque en Europe ; elle servait à faire des pétards et des fusées. mais on ignorait encore la terrible application qu'on pouvait en faire.

Le franciscain Noël Taillepied (*Recueil des antiquités de Paris*, *1534*) a prétendu que la découverte de la poudre devait être attribuée au moine Jean Tilleri, du nom duquel serait venu le mot *artillerie* (art de Tilleri) ; mais ceci semble s'adapter trop bien au besoin de l'étymologie pour qu'on puisse prendre son assertion au sérieux.

D'après une légende puisée dans les vieilles chroniques allemandes, ce serait au franciscain Berthold Schwartz que l'Europe devrait la connaissance de la la poudre. Un jour qu'il voulait (il était alchimiste) solidifier le mercure et lui donner la dureté de l'argent, il avait mélangé ce corps avec du soufre et du salpêtre. et faisait bouillir ces substances dans un vase métallique, lorsqu'une formidable explosion se fit entendre tout-à-coup et le vase vola en éclats. Le moine, revenu de sa terreur. se serait mis alors à l'étude et serait arrivé rapidement à la véritable composition de la poudre. Nous verrons bientôt ce qu'il faut croire de ce roman.

Pour trouver l'origine de l'emploi de la poudre comme force projective en Europe, il faut rechercher, dans les comptes et les inventaires des villes, les dépenses faites pour achat d'armes à feu, car aucun chroniqueur, aucun historien ne fait mention de l'apparition de ces terribles engins, qui bientôt allaient faire subir une révolution complète à l'art de la guerre. Ce fait, qui au premier abord. paraît extraordinaire, s'explique facilement si on pense, qu'à leur début, ces armes étaient moins redoutables que celles qui étaient en usage depuis longtemps; et tant qu'elles n'apportèrent pas une action décisive soit en rase campagne, soit dans l'attaque ou la défense des places, on s'en préoccupa peu.

Un ancien auteur dit, au sujet de l'emploi de la poudre à la guerre : « que cet agent causait plus de frayeur à ceux qui l'employaient que de mal à ceux contre lesquels il était dirigé ». Cette opinion persista fort longtemps, car Montaigne croit encore, « sauf l'estonnement des aureilles, à quoi désormais chacun est apprivoisé, que c'est une arme de fort peu d'effet » et espère que nous en quitterons un jour l'usage.

Ainsi, aucun auteur ne prévit l'importance de l'application de la poudre aux armes de guerre, et en voyant le début si humble de celles-ci, personne ne comprit que c'était là l'enfance d'un art, qui, exercerait sur les relations des peuples une influence aussi grande que celle de l'imprimerie sur les connaissances humaines.

Le premier document authentique concernant l'emploi de la poudre comme moteur en Europe, a été signalé par Libri dans son *Histoire des sciences mathématiques en Italie;* ce document, découvert à Florence et daté du 11 février 1326, accorde aux prieurs, aux gonfalonniers et aux douze *bons hommes* la faculté de nommer deux officiers chargés de faire des boulets de fer et des canons de métal pour la défense des châteaux et villages appartenant à la république de Florence. Ce fut donc l'Italie qui, la première parmi les nations européennes, fit usage de l'artillerie.

En France, on n'a aucun document relatant l'emploi de la poudre avant l'année

1338 ; mais à cette époque un reçu de Guillaume de Moulin constate qu'il a touché à Rouen un pot de fer à traire les garots à feu, 48 garots (flèches) ferrés et empennés, une livre de salpêtre et deux livres de soufre pour « faire pouldre pour traire les dits garots ». Il ne mentionne pour faire cette poudre que deux substances, mais cela ne veut pas dire qu'à cette époque le mélange n'était composé que par elles, car le charbon se trouvant partout, on ne prenait pas la peine de l'emmagasiner. C'est très vraisemblablement un essai d'artillerie que Philippe de Valois voulait faire ; ce pot de fer était destiné à armer un des vaisseaux que ce prince envoya ravager les côtes d'Angleterre; mais quel rôle joua-t-il dans cette guerre ? on l'ignore complètement.

Du Cange rapporte un article du compte de Barthélemy de Dracke, trésorier des guerres en 1339, ainsi conçu : « A Henry de Vaumechon, pour avoir pouldres et autres choses nécessaires aux canons », qui avaient servi au siège de Puy-Guilhem, dans le Périgord.

Enfin, la même année, Edouard III vint assiéger Cambrai ; mais Philippe de Valois avait fait fabriquer, pour la défense de cette ville, dix canons, dont cinq en fer et cinq en métal, et la poudre nécessaire pour leur service, et contraignit les Anglais à lever le siège. On paya pour ces dix canons la somme de 25 livres 2 sous 6 deniers, et d'après le prix du fer à cette époque, chacun d'eux ne devait pas peser plus de 46 livres.

Froissard rapporte qu'à l'attaque de la ville du Quesnoy en 1340, les Français furent obligés de « se retraire, car ceux du Quesnoy desclignèrent canons et bombardes qui jetaient gros carreaux ».

L'usage des canons était donc connu en France avant la bataille de Crécy, qui eu lieu en 1346 ; mais les Anglais, qui se servirent de ces engins avec avantage dans cette fatale journée, employèrent pour la première fois l'artillerie en rase campagne.

Un manuscrit du XVIIe siècle, concernant « le règlement des Monnoies tant de France qu'estrangères » porte que : « le XVII mai 1354, le dit seigneur roy estant acertené de l'invention de faire artillerie trouvée en Allemagne par un moine nommé Berthold Schwartz, ordonna aux généraux des monnoies faire diligence d'entendre quelles quantités de cuivre estaient au dit royaume de France, tant pour adviser des moyens d'iceux faire artillerie, que semblablement pour empescher la vente d'iceux à estrangers et transport hors du royaume. ».

Jansson d'Almeloveen dit également que la bombarde fut inventée vers 1350 par un moine nommé Schwartz. Ces deux citations semblent indiquer que la métallurgie ayant fait de grands progrès en Allemagne, on put dès cette époque fabriquer des bouches à feu par la fusion d'un alliage, au lieu de les faire au moyen de pièces de fer reliées entre elles par des liens circulaires comme les douves d'un tonneau, procédé employé jusqu'alors, et que Schwartz apporta très probablement un perfectionnement important à l'art du fondeur. Ce n'est, en effet, qu'à partir de cette date qu'on voit apparaître pour la première fois les mots *gros*, *grands* canons.

Par conséquent, lorsque MM. Upmann et Von Meyer, dans leur ouvrage, veulent absolument nous faire croire que les Allemands ont inventé la poudre, nous croyons que leur patriotisme leur a fait exagérer l'importance de certains faits.

Ainsi, se basant sur les Annales de la ville de Gand, où en l'année 1313, on fait mention de l'invention d'une carabine par un moine, ce qui implique l'usage de la poudre, ils disent : « On objectera sans doute que ce moine pouvait avoir eu « déjà connaissance de la poudre par l'intermédiaire des Arabes : toutefois, si « l'on considère la différence si essentielle dans le dosage des substances et les « circonstances mêmes de la découverte qui caractérise d'une façon si frappante « la manière des anciens alchimistes, on admettra sans invraisemblance que « la poudre fut découverte en Allemagne, indépendamment des Arabes, au com- « mencement du XIVe siècle ».

Nous avons vu précédemment qu'Albert-le-Grand et Roger Bacon, qui vivaient au commencement du XIIIe siècle, connaissaient déjà la composition de la poudre; le dernier indique même que le pétard était employé dans plusieurs pays comme jouet d'enfant, et Schwartz, qui s'occupait d'alchimie, avait dû lire ou avoir eu connaissance de leurs ouvrages. Et, en admettant même les faits de la légende qui veulent que le vase dans lequel le moine faisait ses expériences ait volé en éclats, rien n'autorise à conclure qu'il faille attribuer à Schwartz la découverte de la poudre. En outre, l'usage de la poudre n'est bien constaté en Allemagne que par l'établissement d'une poudrerie à Augbourg en 1340, ce qui implique l'emploi de la poudre comme moteur; mais à cette époque, l'Italie avait déjà des canons depuis quatorze ans, et il est probable que c'est à cette contrée que les pays voisins empruntèrent l'usage de ces armes.

Tout ceci est tellement évident que Poggendorff, qui, dans son *Histoire de la Physique*, s'évertue à démontrer que toutes les découvertes ont une origine allemande, ne peut s'empêcher d'avouer que l'invention de la poudre par Schwartz n'est qu'une légende :

« On ne connait ni le lieu, ni la date de sa naissance, pas plus que le lieu ou « la date de sa prétendue découverte. Quelques auteurs prétendent qu'il naquit « à Fribourg en Breslau, d'autres à Mayence ou à Nuremberg. Le seul point sur « lequel tous les historiens s'accordent est qu'il était moine franciscain. La di- « versité des opinions est aussi grande sur l'époque et le lieu de sa découverte. « Tantôt on cite Goslar, tantôt Cologne, et quant à l'époque, elle varie ordinai- « rement de 1318 à 1380 ; quelques historiens la reculent même jusqu'au temps « d'Albert de Bollstraëdt

« D'après toutes ces contradictions, s'empresse cependant d'ajouter Poggen- « dorff, s'il est peu probable que Schwartz soit l'inventeur de la poudre à ca- « non, quelques érudits, Robins par exemple, prétendent que l'accident qui lui « arriva en faisant ses expériences donna l'idée d'employer la poudre pour la « grosse artillerie. »

Chlorate de potasse. — Hyggins avait remarqué. qu'en faisant passer dans une lessive de potasse le gaz qui se dégage lorsqu'on chauffe l'acide muriatique avec le bioxyde de manganèse, il se formait des cristaux dans la liqueur; mais il pensa que le sel qui prend naissance dans cette opération était du nitre.

En réalité, c'est Berthollet qui découvrit, en 1787, le chlorate de potasse en faisant passer un courant de gaz acide muriatique oxygéné (chlore) dans une

eau chargée de carbonate de potasse. Comme la liqueur contenait après l'opération du muriate de potasse ordinaire (chlorure de potassium), il en conclut que, l'acide muriatique ne passant lorsqu'on le chauffe avec le bioxyde de manganèse qu'à l'état d'acide muriatique oxygéné (chlore), celui-ci se fixait dans l'alcali, y entraînait et y condensait avec lui plus d'oxygène encore que dans l'état d'acide muriatique oxygéné dans l'eau. Aussi nomma-t-il le sel qui résultait de cette opération *muriate suroxygéné de potasse.*

Lavoisier, Vanmons, Fourcroy et Vauquelin étudièrent les propriétés du nouveau sel. « C'est surtout, dit Fourcroy, dans la manière violente d'agir de ce sel avec les corps combustibles que résident ses propriétés les plus singulières ; on pourrait même les regarder comme surprenantes, en les comparant à celles que présentent toutes les autres matières salines connues. Le muriate suroxygéné de potasse semble renfermer les éléments de la foudre dans ses molécules : le chimiste peut produire des effets presque miraculeux par son moyen ; et la nature semble avoir concentré toute la puissance des détonations, des fulminations et des inflammations dans ce terrible composé. » On chercha immédiatement à utiliser ce sel dans la fabrication de la poudre, mais un accident arrivé à Essonne le 17 octobre 1788, qui coûta la vie à deux personnes, et dont Lavoisier et Berthollet faillirent être les victimes, ralentit, pour quelque temps, ces tentatives.

Le *Journal de Paris* du 31 octobre 1788 raconte ainsi qu'il suit cet accident :

« Les régisseurs des poudres ayant appris que M. Berthollet avait découvert une matière très propre à fabriquer de la poudre beaucoup plus forte que la poudre royale même, qui est la meilleure connue, ont cru qu'il était de leur devoir de faire une épreuve de cette fabrication, quoique ce soit un problème assez difficile à résoudre, de savoir si les découvertes de ce genre sont plus avantageuses que nuisibles à l'humanité.

« Ils prirent, dans le courant de septembre dernier, les ordres du ministre des finances pour faire cet expérience.

« Ils firent, en septembre et octobre, fabriquer le nouveau sel dans leurs ateliers même, sous les yeux et la conduite de M. Berthollet, qui a fait à l'administration l'hommage de son secret, et s'en procurèrent une quantité suffisante pour un essai en grand.

« Deux régisseurs, MM. Lavoisier et Letors, et M. Berthollet, se rendirent à la fabrique d'Essonne, le 26 de ce mois, et M. Clouet devait les y joindre le 28.

« Dès le 25 M. Létors avait fait préparer en plein air et dans un endroit très écarté un petit moulin à bras à un seul pilon avec une levée passant à travers un assemblage de planches solidement assuré, derrière lequel les ouvriers destinés à faire mouvoir la manivelle, et les régisseurs devaient être placés afin de les garantir de tout accident.

« Tout étant ainsi préparé avec la plus grande attention par les soins du commissaire de la fabrique, sujet très intelligent, on procéda à l'épreuve le 27 à 6 heures du matin : 16 livres de matière furent pesées scrupuleusement au dosage convenu, et le charbon fut mouillé par précaution ; on commença à battre à 7 heures

précises ; on ne tarda pas à s'apercevoir que la matière, quoique médiocrement humectée, se pelotait dans le mortier et qu'elle se retournait mal sous le pilon ; M. Letors essaya de la faire retomber avec un bâton ; mais cet expédient n'ayant pas réussi complètement, on résolut de porter la composition à 20 livres, au lieu de 16, et le nouveau charbon fut encore mouillé avant d'être employé.

« Comme, malgré l'addition de matière, elle ne se retournait pas beaucoup mieux, M. Letors, emporté par son zèle, continua à la faire retomber à chaque coup de pilon avec son espèce de spatule de bois, persuadé que la poudre n'étant pas encore fort avancée, il n'y avait aucun danger ; il était alors entouré de M. et de Mme Lavoisier, de M. Berthollet, de M. de Chevraud, commissaire, de M. Maller, élève, et du sieur Aldin, maître poudrier, et plaisantait avec sécurité sur les effets que produirait une explosion en plein air.

« A 8 heures un quart on suspendit le battage pour faire un rechange complet, et on trouva la poudre plus avancée qu'on ne s'y attendait. Alors M. Lavoisier insista pour que son confrère cessât de remuer avec un bâton durant le battage, et demanda que tout le monde se retirât derrière l'estacade, tandis que la machine jouerait, sauf à revenir remuer lorsque le pilon serait arrêté ; ce qui fut convenu : après quoi on descendit pour prendre quelque repos et déjeûner, en laissant l'élève et le maître poudrier pour continuer le travail avec les précautions indiquées, dont la première était de ne sortir en avant de l'abri en planches que dans les moments de l'interruption. Pendant le chemin du lieu de l'épreuve au logement du commissaire, M. Letors observa, avec cette effusion d'humanité qui le caractérise, qu'il était fâché d'avoir laissé à la suite de l'opération le maître poudrier qui était marié et avait des enfants, que cette place convenait mieux à un garçon, et qu'il s'empresserait d'y retourner. M. Lavoisier lui répondit que cet ouvrier intéressant ne courait aucun danger s'il se tenait derrière les planches pendant le battage, comme on le lui avait recommandé. Au bout d'un quart d'heure on s'achemina pour retourner à l'appareil ; M. Letors, toujours actif, devança les autres de quelques instants, et fut vraisemblablement suivi de près par l'une des demoiselles de Chevraud, qui était accoutumé aux opérations des arts qu'elle entendait très bien.

« M. Berthollet, qui n'avait jamais vu de moulin à poudre, entra avec Mme et M. Lavoisier et le commissaire dans une batterie en activité ; il était alors 8 heures 45 minutes ; à peine avait-on fait quelques pas, qu'une forte explosion se fit entendre, et qu'une épaisse fumée s'éleva du lieu de l'épreuve. On y courut, et on vit toute la machine en pièces, le mortier en éclats, les moises brisées, le pilon lancé au loin, le malheureux M. Letors et mademoiselle Chevraud jetés l'un et l'autre à 30 pieds de distance et fracassés contre un mur de meulières : le premier avait une jambe emportée, le poignet droit cassé, une cuisse brisée, un œil crevé, la peau du crâne enlevée ; il n'a survécu que peu d'instants à tant de blessures mortelles. Mademoiselle de Chevraud, mutilée aussi, était expirée avant lui. L'assemblage des planches derrière lequel étaient les ouvriers avait résisté ; ils avaient éprouvé une vive commotion, mais sans aucune blessure. L'élève et le maître poudrier, qui avaient été relevés de leur

poste par M. Letors, s'étaient retirés un instant avant pour aller prendre quelque nourriture. »

La composition du chlorate de potasse fut établie par Gay-Lussac, en 1814.

« La grande analogie, dit-il dans son *Mémoire sur l'iode*, que j'ai reconnue entre le chlore et l'iode devait me porter naturellement à supposer que les sels connus sous le nom de muriates suroxygénés étaient analogues aux iodates ; c'est-à-dire qu'ils devaient être des combinaisons d'alcali avec un acide formé par l'oxygène et le chlore.

« Il m'a été facile de vérifier dans cette hypothèse, que cet acide ne pouvait être le gaz obtenu par M. Davy, et auquel il a donné le nom d'*euchlorine*. En effet, les chimistes sont à peu près d'accord que 100 parties de muriate suroxygéné de potasse donnent, lorsqu'on les décompose par le feu, environ 38,88 d'oxygène, et qu'il reste 61,12 que l'on considérait comme du muriate neutre de potasse, et qui est du chlorure de potassium. D'après les proportions que j'en ai données, les 61,12 contiennent 28,924 de chlore et 32,196 de potassium : or cette quantité de potassium prendrait 6,576 d'oxygène pour se convertir en potasse, et il en resterait par conséquent, 38,88 — 6,576, c'est-à-dire 32,304 pour les 28,924 de chlore. Ainsi l'acide que je suppose exister dans le muriate suroxygéné de potasse serait composé de :

Chlore	100,00
Oxygène	111,68

Phosphate de potasse. — Le phosphate de potasse a été découvert par Lavoisier, en 1777. « La combinaison de l'alcali végétal avec l'acide phosphorique, dit-il dans son *Mémoire sur la combustion du phosphore de Kunckel*, se fait, comme celle de l'alcali minéral (soude), avec effervescence. J'ai employé, dans cette opération, un alcali très pur retiré du tartre ; lorsque la combinaison a été faite, j'ai mis à évaporer, et j'ai obtenu par le refroidissement un sel en colonnes parfaitement carrées, terminées par une pyramide également à quatre faces communément égales entre elles, qui répondent chacune exactement aux quatre côtés de la colonne cristalline ; la quantité de ce sel qui se dissout à chaud dans l'eau est presque double de celle qui se dissout à froid.... »

Arséniates de potasse. — L'arséniate neutre de potasse a été préparé pour la première fois par Schéele, en 1775. « L'acide arsénical saturé d'alcali fixe végétal, dit-il, forme un sel neutre qui ne se cristallise pas, qui, étant évaporé à siccité, reprend l'humidité à l'air libre, qui change en vert le sirop de violettes, mais qui n'altère point l'infusion de tournesol. »

Le biarséniate de potasse porta pendant longtemps le nom de *sel arsénical neutre de Macquer*, parce que ce fût ce chimiste qui le prépara le premier, en 1746. « La manière de faire ce sel, dit-il, consiste à mêler ensemble parties égales d'arsenic cristallin bien blanc et de nitre purifié : on distille ce mélange dans une cornue à feu gradué à l'ordinaire, jusqu'à ce que la cornue étant rouge, il ne monte plus aucune vapeur d'acide nitreux ; il reste dans la cornue une masse saline, fondue, blanche, compacte et fixe, qu'il faut dissoudre dans de l'eau chaude, filtrer, faire évaporer et cristalliser. On obtient de beaux cris-

taux figurés en prisme quadrangulaire, dont les faces et les angles répondent à ceux du prisme. »

Schéele reconnut le premier la composition de ce sel. « Si on ajoute, dit-il, de l'acide arsénical, à une dissolution de sel neutre formé par l'acide arsénical saturé d'alcali fixe végétal, jusqu'à ce qu'il n'altère plus le sirop de violettes, alors il rougit le tournesol et donne de beaux cristaux qui ressemblent parfaitement au sel neutre de M. Macquer, non-seulement pour la forme, mais par toutes les autres propriétés. »

Chromates de potasse. — Les chromates de potasse ont été préparés pour la première fois par Vauquelin, en 1809. « Il existe, dit-il, deux espèces de chromates de potasse, l'une neutre qui est d'un jaune citron, qui cristallise en petits prismes. Ce sel prend par la chaleur une belle couleur rouge, qui revient à sa teinte naturelle en refroidissant. La deuxième est avec excès d'acide, sa couleur est le rouge orangé, il cristallise en beaux prismes de la même couleur. »

Acétate de potasse. — Ce sel a porté un grand nombre de noms : *arcanum tartari, terre foliée, terre secrète du tartre, sel essentiel du vin, tartre régénéré, sel diurétique, sel digestif de Sylvius*. Raymond Lulle est le premier qui ait décrit ce sel d'une manière claire et précise.

Tachenius le préparait en traitant le sel de tartre (carbonate de potasse) par le vinaigre. Il lui donnait le nom de *tartarus vini*, parce qu'il supposait que le tartre brut recueilli sur les parois des tonneaux était formé par du vinaigre et de l'alcali fixe.

Les anciens avaient préparé inconsciemment ce sel en faisant un mélange de vinaigre et de cendres gravelées, que Pline recommande contre certaines tumeurs.

Bitartrate de potasse. — La *crème de tartre* est connue depuis fort longtemps. « On l'appelle *tartar*, dit Paracelse, parce qu'elle produit l'huile, l'eau, la teinture et le sel, qui brûlent le patient comme le fait l'*enfer*. »

Van Helmont et même ses prédécesseurs, avaient reconnu qu'on pouvait obtenir de l'alcali végétal de la crème de tartre ; mais ce sel contenait-il l'alcali tout formé ? C'est ce qui fut pendant longtemps un point de discussion parmi les chimistes. Duhamel, Margraff et Rouelle y mirent fin, et leurs recherches ne laissèrent plus aucun doute sur la préexistence de l'alcali dans le tartre. Mais l'acide combiné avec l'alcali dans ce sel ne fut bien connu que lorsque Schéele eut indiqué le moyen de l'en extraire.

Oxalates de potasse. — L'oxalate de potasse a été préparé pour la première fois par Bergman, en 1776. « L'acide du sucre (acide oxalique) ne donne, dit-il, que difficilement des cristaux avec l'alcali végétal, au point précis de saturation ; on les obtient aisément lorsqu'il y a un peu plus qu'il ne faut de l'une ou de l'autre de ces substances. Deux parties d'alcali complètement aéré (carbonate de potasse) unies à une partie d'acide du sucre, donnent, au moyen d'une évaporation convenable, de très beaux prismes, à peu près de la même forme que ceux de l'acide. Ces cristaux foncent la couleur bleue du tournesol sur le papier ; mais lorsqu'on les fait digérer dans la teinture même du tournesol, ou dans le sirop de violettes, ils les altèrent en rouge..... Jusqu'à présent on n'a

pas trouvé de meilleur réactif que l'alcali végétal sucré (oxalate de potasse) pour découvrir la chaux dans les eaux minérales, de quelque manière qu'elle y soit combinée. L'acide du sucre l'attire si puissamment, qu'il la sépare de tout autre acide, et forme avec elle un sel très peu soluble, qui se précipite en poudre blanche au fond des vaisseaux. »

Le bioxalate de potasse était extrait, longtemps avant Bergman, de l'oseille sauvage. Duclos fait mention de ce sel dans les Mémoires de l'Académie pour 1668. Margraff reconnut le premier qu'il contient de la potasse, et Schéele découvrit que son acide est l'acide oxalique. Schéele préparait ce sel en versant peu à peu de la potasse dans une dissolution saturée d'acide oxalique ; aussitôt que cette addition d'alcali se trouvait être en quantité convenable, le bioxalate se précipitait.

Wollaston a montré que ce sel contient exactement deux fois la quantité d'acide renfermée dans l'oxalate neutre de potasse.

Le quadroxalate de potasse a été découvert par Wollaston. Par la réaction de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique sur le bioxalate de potasse, ce sel abandonne la moitié de son alcali, et il reste un oxalate qui contient exactement quatre fois plus d'acide oxalique que l'oxalate neutre.

C'est en analysant les oxalates de potasse que Wollaston trouva la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples. Il démontra que le bioxalate de potasse contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bioxalate de potasse et en calcinant une de ces parties, qui laissa comme résidu du carbonate de potasse ; en mêlant ce résidu avec la partie du bioxalate non calciné, il obtint deux équivalents d'oxalate neutre. Il démontra par le même moyen que le quadroxalate contient quatre fois moins de potasse que l'oxalate neutre.

Silicate de potasse. — La combinaison soluble de potasse et de silice, que l'on obtient en fondant un mélange de quartz et de carbonate de potasse, était déjà connue au XVI[e] siècle. Glauber, au XVII[e] siècle, enseignait le moyen de préparer ce composé, auquel il avait donné le nom de *liquor silicum* (liqueur des cailloux).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU SODIUM

Soude. — Jusqu'à la fin du XVIII[e] siècle, les alcalis se trouvaient dans le commerce sous la forme de potasse ou cendres de plantes terrestres, de soudes ou cendres de plantes marines, et de *natron* ou soude naturelle. Pendant fort longtemps, on ne fit aucune distinction chimique entre la potasse et la soude. L'expérience avait montré que le natron et la barille seuls pouvaient servir à fabriquer les savons durs ; mais à part ce cas, l'industrie employait à peu près exclusivement la potasse comme alcali fixe, car les potasses coûtaient moins chers que les soudes au commencement de notre siècle.

Ce fut Duhamel qui, en 1736, établit, le premier, une différence entre la soude et la potasse (voir *chlorure de sodium*). Brandt, en 1746, chercha également à distinguer ces deux corps l'un de l'autre.

Margraff, enfin, établit nettement les caractères distinctifs de la soude et de la potasse.

Dans son opuscule intitulé *Sur la meilleure manière de séparer la substance alcaline du sel commun*, Margraff démontre d'abord par des expériences précises : 1° que le sel commun est composé d'acide muriatique et d'un alcali particulier, et non pas d'une terre alcaline comme on l'avait cru jusqu'alors ; 2° qu'on obtient l'acide du sel commun sous forme de vapeurs blanches, en traitant ce sel par l'acide du nitre, et que cet acide (muriatique) précipite les sels d'argent en blanc ; 3° qu'en traitant le *nitre cubique* (nitrate de soude), résultant de l'opération précédente, par le charbon, on obtient un sel alcalin (carbonate de soude) très soluble dans l'eau, mais qui se distingue de l'alcali fixe (carbonate de potasse) extrait des cendres des végétaux, en ce qu'il n'est pas déliquescent à l'air.

Duhamel avait bien établi que la base du sel commun n'est pas une terre alcaline ; mais il n'avait pas suffisamment montré les différences qui existent entre la soude et la potasse,

Brandt, en 1746, avait aussi remarqué que la base du sel commun ne se résout pas en liqueur, lorsqu'on l'expose à l'air, contrairement à ce qui a lieu avec la potasse.

Margraff indique les caractères distinctifs suivants entre la soude et la potasse :

1° L'alcali du sel commun donne, avec l'acide du vitriol, des cristaux de sel de Glauber (sulfate de soude), différents de ceux du tartre vitriolé (sulfate de potasse) ; les premiers sont plus solubles dans l'eau que les derniers.

2° L'alcali du sel commun donne avec l'eau-forte (acide nitrique) du nitre cubique, tandis que l'alcali fixe des végétaux donne du nitre prismatique ; le premier produit avec la poussière du charbon une flamme jaune, et le second une flamme bleuâtre.

3° En combinant l'acide muriatique avec l'alcali du sel commun, on forme du véritable sel commun, tandis que ce même acide donne avec l'alcali végétal le sel de Sylvius (chlorure de potassium).

Margraff a soin de faire remarquer que, malgré leurs différences, ces deux alcalis offrent cependant de grandes ressemblances lorsqu'on les traite par le soufre, la silice, les solutions métalliques, etc.

Pour distinguer ce nouvel alcali de l'alcali fixe végétal, Margraff lui donna le nom d'*alcali fixe minéral.*

Lavoisier, comme nous l'avons déjà vu, considérait la soude comme un oxyde. Davy établit sa véritable constitution en la décomposant par l'électricité en sodium et oxygène.

Chlorure de sodium. — Le sel commun est connu depuis la plus haute antiquité. On l'employait pour assaisonner les aliments dès les premiers âges du monde. L'*Ecclesiaste* nomme le sel parmi les choses les plus nécessaires à la vie.

Job dit : *aut poterit comedi insulsum, quod non est sale conditum*. Il était formellement prescrit d'employer du sel dans les sacrifices.

Dans l'*Histoire naturelle* de Pline, on trouve sur le sel les renseignements suivants :

« Tout sel, dit Pline, est natif ou factice ; l'un et l'autre se forment de plusieurs manières, mais proviennent de l'une de ces deux causes : la condensation ou la dessiccation du liquide. L'eau, dans le lac de Tarente, est desséchée par le soleil de l'été ; et toute cette pièce d'eau, peu profonde du reste, puisqu'on n'y enfonce que jusqu'aux genoux, est changée en sel. Il en est de même en Sicile, d'un lac nommé Cocanicus, et d'un autre, voisin de Gela. Pour ces deux lacs il n'y a que les bords qui se dessèchent, au lieu qu'en Phrygie, en Cappadoce à Aspendus, la dessiccation est plus étendue, et va jusqu'à la partie moyenne du marais salant. Il y a encore une chose admirable en cela : c'est qu'autant on enlève de sel pendant le jour, autant il s'en reforme pendant la nuit. Toute cette espèce de sel est en grains et non en bloc.

« Quant au sel factice, il est de diverses sortes. Le sel commun, et le plus abondant, se fait dans les salines avec l'eau de la mer qu'on y répand, non sans y faire arriver de l'eau douce, mais surtout avec le concours de la pluie et beaucoup de soleil, sans quoi on ne se dessécherait pas. »

On exploitait en Cappadoce, à Agrigente, à Tragasée, à Oromène des mines de sel fossile ou de sel gemme.

Le sel, remarque Pline, est une chose si nécessaire à l'homme, que son nom sert même à désigner les plaisirs de l'esprit. Tous les agréments de la vie, l'extrême gaieté, le délassement du travail, n'ont pas de mot qui les caractérise mieux.

Les rations militaires consistaient, dans les premiers temps de Rome, en pain et en sel ; de là vient le nom de *salaire* appliqué à la solde de la troupe.

Galien fait, comme Pline, mention d'un sel fossile et de celui provenant de l'eau de mer, auquel il donne le nom de sel marin ; il remarque que le premier est beaucoup plus compacte que le second.

Ce fut Glauber qui reconnut qu'on pouvait obtenir de l'acide chlorhydrique en traitant le marin par l'acide sulfurique. Stahl annonça, dans son *Spécimen Beccherianum*, que le sel renfermait peut-être un alcali ; mais ses expériences incomplètes ne conduisirent à aucune conclusion certaine.

C'est en 1736 que Duhamel démontra clairement que le sel marin a pour base un alcali fixe cristallisable et se délitant à l'air, en tout fort semblable au natron ou kali. « Il commença par faire un sel de Glauber, par transporter, selon la pratique connue, un acide vitriolique sur la base du sel marin. Cet acide, il fallait ensuite le chasser de là ; nulle distillation n'en eût eu le pouvoir, il n'y avait point de feu assez violent pour séparer l'acide vitriolique d'un sel alcali auquel il s'est joint, mais il est constant que cet acide se joint aussi très aisément aux matières inflammables, et forme avec elles un soufre commun. C'est ce qui fut exécuté par la poudre de charbon que M. Duhamel jeta sur son sel de Glauber. L'acide vitriolique qui entrait dans la formation de ce soufre, n'était pas pour cela séparé de la base du sel marin, mais il était plus aisé d'en séparer le soufre qui le contenait, et en effet il fut précipité par du vinaigre qu'on y versa, de sorte que la base du sel marin resta chargée

du seul acide végétal du vinaigre, plus faible qu'un acide minéral, et d'autant plus aisé à chasser et à enlever, qu'il y a beaucoup de matière huileuse. Ce ne fut pourtant pas sans avoir passé encore par des distillations et de fortes calcinations, que la base du sel marin pût être jugée assez pure et assez exempte non seulement de tout acide, mais même de tout alcali volatil, car on en est plus sûr qu'il n'y sera pas resté d'acide,

« M. Duhamel a donné encore un autre tour à cette opération, qui était à peu près la même, quant au fond. Au lieu de transporter d'abord sur la base du sel marin un acide vitriolique, il y a transporté de l'esprit de nitre, ce qui fait un nitre quadrangulaire. Il a ensuite dissipé cet esprit de nitre en l'enflammant dans un creuset rouge par de la poudre de charbon, après quoi il lui est resté la même base du sel marin qu'il avait déjà eue. » (*Histoire de l'Académie royale des Sciences*, 1736).

Ce fut donc Duhamel qui indiqua, le premier, le moyen de retirer la soude à l'état de pureté du sel marin, et qui fit connaître la différence qui existe entre elle et la potasse.

Duhamel démontra, en outre, que l'alcali des cendres des plantes du genre kali qui croissent dans le voisinage de la mer contiennent le même alcali que le sel marin.

Le sel fut considéré comme un *muriate de soude*, jusqu'à l'époque où Davy émit l'opinion que les muriates résultaient de la combinaison d'un corps simple, le chlore, avec les métaux.

Le sel marin cristallise en cubes et en trémies produites par l'agglomération symétrique d'un grand nombre de petits cristaux. Ces trémies sont des pyramides creuses dont chaque face est constituée par une série de gradins ; elles se forment de la façon suivante : un petit cristal cubique se forme à la surface de la dissolution (fig. *a*) et tend à tomber au fond du liquide, mais il est maintenu à la surface par l'action capillaire. De nouveaux cristaux prennent naissance, s'accolent au premier suivant ses quatre arêtes horizontales supérieures, et constituent un premier cadre au-dessus du cristal primitif (fig. *b*). Le système descend dans la solution; de nouveaux cristaux se groupent autour du premier cadre et constituent un second cadre (fig. *c*). Un troisième cadre se forme de la même manière (fig. *d*), et ainsi de suite. On comprend facilement que les cristaux doivent se former principalement à la surface du liquide salé et non dans son sein, comme dans la plupart des cas, parce que le sel marin, étant également soluble à chaud et à froid, ne se dépose pas par le refroidissement, mais



Fig. 59. — Cristallisation du sel marin.

bien par suite de la vaporisation de l'eau, laquelle n'a lieu qu'à la surface. Mais il est nécessaire, pour que ces trémies puissent se constituer, que l'évaporation soit lente; si, au contraire, l'évaporation est très active, les cristaux microscopiques qui se forment n'ont pas le temps de s'accroître aux dépens de la partie voisine de la surface du liquide, et sont entraînés au fond par les courants qui s'établissent au sein de la dissolution ; ils ne peuvent plus alors, par suite de leur éloignement de la surface où a lieu seulement l'évaporation, éprouver aucun accroissement. Dans ce dernier cas, on obtient du sel fin.

Rouelle a parfaitement remarqué toutes les diverses circonstances de la cristallisation du sel marin. « Une dissolution de sel marin chargée autant qu'elle le peut être, étant mise en évaporation, au second terme de l'évaporation moyenne, soit au bain-marie, soit au bain de sable, et, suivant les préceptes de Stahl, dans un vaisseau large, peu élevé, exempt de mouvement, et rempli de façon que la liqueur étant proche de ses bords, puisse être facilement frappé par l'air froid, on aperçoit bientôt à la surface de la liqueur de petits corps qui nagent : si on les enlève promptement lorsqu'ils sont à peine sensibles, par le moyen d'un morceau de papier gris appliqué à la surface de la liqueur, on voit à la faveur d'une bonne loupe, que ce sont de très petites pyramides creuses, dont la pointe est tronquée ou carrée ; les petites pyramides sont renversées et nagent sur la liqueur comme une nacelle, parce qu'elles sont creuses, puisque si on les enfonce avec la pointe d'une aiguille, elles se précipitent au fond.

« Ces pyramides par la suite de l'évaporation prennent des accroissements continuels et prompts par leurs bords, il n'est pas possible de faire voir les premiers instants de la formation de ces cristaux, puisque les premiers qui deviennent sensibles à la loupe, sont déjà des pyramides creuses ; mais la manière dont ils croissent et s'augmentent, qui est certainement la même que celle de leur première formation, étant bien développée, fournira en même temps le mécanisme de cette première structure : ces petites pyramides qui nagent, sont enfoncées par leur propre poids dans la liqueur, de manière que leurs bords sont placés tant soit peu au-dessous du niveau de la liqueur qui forme le long de leurs quatre côtés une légère courbure, telle que celle qu'on observe autour d'une aiguille qu'on fait nager sur l'eau, la liqueur ne coulant point dans le creux des pyramides.

« C'est de cette situation des pyramides, et de la manière dont le bord de la liqueur s'applique aux quatre surfaces de leurs extrémités, que dépend tout le mécanisme de l'accroissement de ces cristaux ou de ces pyramides.

« En continuant l'évaporation, l'eau surabondante continue à se dissiper, et il y a en même temps des molécules salines qui deviennent libres à la surface de la liqueur où elles se réunissent et forment de nouvelles pyramides, où elles s'unissent aux pyramides déjà commencées; elles ne peuvent s'unir aux pyramides qu'aux endroits où le bord de la surface de la liqueur touche les bords des pyramides, ces nouvelles molécules en s'unissant aux bords de ces pyramides, suivent l'alignement que leur trace le bord de la liqueur, aussi s'unissent-elles sur les bords de ces pyramides, et comme la figure la plus simple de ces molécules est cubique, elles forment une suite de petits cubes qui sont placés les uns près

des autres parallèlement aux bords des pyramides, et qui, pris tous ensemble, forment un prisme quadrangulaire, quatre prismes se forment en même temps sur les quatre extrémités des pyramides, et ils se réunissent à angles droits à l'endroit des angles des pyramides mêmes.

« Les pyramides ainsi augmentées par ces quatre nouveaux prismes, continuent de nager, mais elles descendent un peu plus bas dans la liqueur, et la liqueur par ses bords continue de s'appliquer aux surfaces des nouveaux prismes; de nouvelles molécules salines libres s'appliquent sur les surfaces de ces prismes, et y forment une nouvelle suite de petits cubes de nouveaux prismes ; enfin les cristaux par la suite de l'opération, prennent de nouveaux accroissements par la formation de nouveaux prismes qui sont placés les uns sur les autres en saillant un peu en dehors, de manière que ces cristaux sont creux dans la situation dans laquelle ils se forment, ils s'élargissent depuis leur fond jusqu'à leurs bords, ce sont des pyramides creuses renversées, peu exhaussées, dont les bases sont larges, et les pointes tronquées et qui sont formées par une quantité de prismes quadrangulaires de différentes longueurs, posés les uns sur les autres en se touchant par leurs extrémités à angles droits.

« Il est facile de voir par ce léger détail sur l'accroissement de ces pyramides, que leur première formation est l'ouvrage du même mécanisme, et que le fondement ou la base sur laquelle ces petites pyramides se sont formées, est un cube, puisque leurs pointes sont carrées : on sait que les parties du sel marin qu'on a brisées, sont toutes de figures cubiques, ce qui est très sensible dans les parois minces de ces pyramides, qui se cassent non seulement suivant la direction de leurs prismes, mais ces prismes mêmes se cassent en cubes ; ainsi les premières unions du sel marin étant cubiques, il est nécessaire que ces pyramides commencent par un cube.

« Il suffit donc pour commencer cette construction des pyramides, que les premières unions salines cubiques restent assez de temps à la surface de la liqueur pour que leurs surfaces supérieures se dessèchent, que l'air leur adhère et que par ce nouveau secours elles puissent nager; l'adhérence de l'air aux corps est très connue en physique par les écrits de plusieurs savants physiciens, et particulièrement par un mémoire de M. Petit le médecin, qui est dans les Mémoires de l'Académie de l'année 1731, dans lequel M. Petit a fait voir l'adhérence de l'air à un très grand nombre de corps et particulièrement aux sels; ainsi cette vérité n'a pas besoin de nouvelles preuves.

« Le petit cube primitif qui nage à la faveur de l'air qui lui adhère, étant spécifiquement plus pesant que la liqueur, est enfoncé un peu au-dessous du niveau de sa surface, et le bord de cette liqueur touche à sa surface le long de ses quatre côtés, et y forme une légère courbure ; les nouvelles molécules salines qui sont libres à la surface de la liqueur ne peuvent s'unir à ce cube primitif qu'au bord de la liqueur; elles doivent donc former sur les bords de la surface de ce cube une suite de petits cubes, et par conséquent des prismes quadrangulaires, de même qu'il s'en est formé sur les bords d'une pyramide déjà considérable, puisque tout est égal : ce cube ainsi augmenté par ces nouvelles additions, ne nage pas seulement à la faveur de l'air qui lui adhère, mais encore

parce qu'il est creux ; par de nouvelles augmentations cette pyramide devient bientôt très sensible. Le premier des physiciens et des chimistes qui me paraît avoir connu la dessiccation comme cause de la formation de ces cristaux, est Sthal, il a même observé qu'ils étaient formés par une multitude de petits cubes, mais il n'a rien dit de plus sur le mécanisme de leur formation.

« Il s'agit présentement de faire voir pourquoi les prismes qui forment ces pyramides renversées, sont placés les uns sur les autres en saillant en dehors, et pourquoi ils n'ont pas une position plus à plomb.

« C'est de l'étendue des surfaces des prismes qui est couverte par le bord de la liqueur, et de l'adhérence de l'air à l'autre portion de cette surface que dépend la saillie de ces prismes les uns sur les autres.

« Un cristal en pyramide nage comme je viens de le faire voir, de façon que le bord de la liqueur touche la surface supérieure des prismes, cette surface n'est pas entièrement couverte par la liqueur, mais peu s'en faut ; l'autre portion qui touche aux angles intérieurs des prismes est à nue, elle est desséchée, et l'air lui adhère ; la liqueur qui est ainsi sur cette grande portion de la surface des prismes est si mince, que les bords du cristal paraissent presque de niveau avec la liqueur, les nouveaux petits cubes qui se forment et s'unissent sur cette surface suivant toujours la direction du bord de la liqueur, et comme elle ne couvre pas toute la surface des prismes, aussi forment-ils en s'unissant, de nouveaux prismes qui saillent en dehors sur les anciens ; cela est même si certain que si on fait en sorte que la liqueur couvre toute la surface des prismes, les nouveaux qui se formeront, seront placés sur les bords à plomb ou en saillant très peu, ce que je ferai voir dans la suite, ayant besoin d'autres faits qui ne sont pas encore examinés.

« Toutes les pyramides formées par le second terme de l'opération, ne restent pas à la surface de la liqueur, il y en a beaucoup qui se précipitent au fond, parce que la liqueur coule dans leurs creux, soit que cela arrive par le mouvement du vaisseau ou celui de la surface de la liqueur, ou que d'autres pyramides venant à se joindre à leurs bords, les fassent pencher, ou, ce qui est le plus fréquent, parce qu'il y a quelques endroits des surfaces des prismes qui ne se dessèchent pas assez pour que l'air y adhère et que la liqueur coule par là, ou parce que dans la formation de leurs prismes il est arrivé quelque défaut, alors les cubes ne se joignant pas exactement, laissent des interstices par lesquels la liqueur coule, ou enfin parce que ces pyramides se heurtent les unes les autres.

« Il se forme continuellement de nouvelles pyramides, en même temps que celles qui sont déjà formées prennent de nouveaux accroissements, en peu de temps la surface de la liqueur en est couverte, et elles se réunissent toutes ensemble par une pellicule qui paraît égale, et qui est formée par une multitude de petites pyramides, telles que celles qu'on aperçoit les premières à la surface de la liqueur dans les commencements de l'opération ; alors toute la surface est couverte d'une croûte saline remplie d'une quantité d'enfoncements quadrangulaires et coniques, qui font les creux des grandes pyramides. »

Carbonate de soude. — Le carbonate de soude paraît avoir été connu de

toute antiquité. Dans l'ancien Testament on trouve cité, sous le nom de *neter*, une substance qui servait au nettoyage et qui faisait effervescence avec le vinaigre.

Ce nom d'origine égyptienne désignait probablement le même produit que celui que les grecs appelaient *νίτρον*, et les romains *nitrum*. Ce dernier nom désignait, non pas l'azotate de potasse, mais bien le carbonate de soude.

Les Arabes l'appelaient *nitrum*, *kali* ou *alcali*. Le terme de *soda* se trouve dans les écrits de Geber.

Black démontra la présence, dans le carbonate de soude, de l'air fixe ; Lavoisier, plus tard, fit voir que cet air fixe était l'acide carbonique.

Pendant fort longtemps, le carbonate de soude fut préparé exclusivement par le lessivage des cendres de plantes marines (*salsola*, *salicornia*, etc.).

Lorsque Duhamel eut montré que le sel marin renfermait un alcali minéral, on pensa à utiliser cette substance, que l'on peut se procurer en grande abondance, pour la préparation de la soude.

En 1775, l'Académie, comprenant l'importance de cette question, fonda un prix de 2.200 fr. pour le meilleur procédé pratique permettant d'extraire la soude du sel marin. Ce prix n'a jamais été délivré.

Le premier compétiteur pour le prix de l'Académie fut le bénédictin Malherbe. Son procédé se trouve décrit comme il suit dans son rapport au Comité de Salut public :

« Prenez telle quantité que vous voudrez de sulfate de soude, ajoutez $^1/_{10}$ de charbon en poudre et $^1/_2$ de fer ou de vieille ferraille, n'importe ; faites fondre le tout. La matière fondue et coulée se durcit par le refroidissement ; mais elle se délite bientôt à l'air : la lessive est verdâtre, soit par un peu de fer, soit par le charbon, que l'alcali caustique tient en dissolution ; mais évaporez la solution, faites cristalliser votre sel, ou, ce qui vaut mieux, évaporez à siccité, calcinez jusqu'à une légère incandescence, et vous aurez un alcali minéral doué de toutes les propriétés qu'il doit avoir. »

Malherbe proposa son procédé au gouvernement, en 1777. Macquer et Montigny déposèrent à son sujet un rapport favorable, le 13 mars 1778.

Le procédé de Malherbe fonctionna quelque temps à la manufacture de Javel, sous la direction d'Alban ; il fut abandonné ensuite, on ne sait pour quelle raison. En 1779, Malherbe, qui s'était associé avec Athenas, fit des essais de fabrication en grand avec du sulfure de fer au lieu de fer métallique ; ils employèrent ensuite, mais sans plus de succès, le sulfate de fer et divers minerais de fer.

« A partir de cette époque, dit Lunge, les expériences et les découvertes se succèdent rapidement sans qu'il soit toujours facile de suivre leur ordre chronologique.

« En 1781, le Dr Brian Higgins, brevète en Angleterre un procédé absolument semblable à celui de Malherbe, en indiquant qu'on peut substituer le plomb au fer.

« En 1782, Guyton de Morveau et Carny établirent une fabrique à Croissic en Picardie. D'après la déposition du citoyen Carny devant la Commission du

Comité de Salut Public, on aurait essayé dans cette manufacture un grand nombre de procédés, mais tous sans grand succès assurément.

« Il est néanmoins remarquable de voir quelle connaissance approfondie on avait déjà à cette époque, avant 1795, de toutes les réactions dans lesquelles du carbonate de soude ou de la soude peuvent se former. Le citoyen Carny indique en effet les procédés suivants :

1° Décomposition du sel marin par la chaux vive, procédé indiqué par Schéele en 1775.

2° — — par la baryte.

3° — — par l'oxyde de plomb.

4° — — par la feldspath.

5° — — par la potasse.

6° — — par l'acétate ou pyrolignite de plomb.

7° — — par l'acétate ou pyrolignite de baryte.

8° Décomposition du sulfate de soude par la baryte.

« Comme le fait observer la Commission, tous ces moyens sont peu propres à une entreprise commerciale, et en effet l'usine de Croissic fut fermée peu de temps après sa fondation. »

De la Métherie croyait, en 1789, que le problème pourrait être résolu par un autre moyen. « Il y a une manière, dit-il, de faire cette décomposition, qui serait très sûre, mais elle serait peut-être trop chère. Ce serait, dans des appareils convenables, de verser de l'acide vitriolique sur le sel marin; l'acide marin se dégagerait et passerait dans les ballons, et le résidu serait du vitriol de natron ou sel de Glauber. On décomposerait ensuite ce vitriol de natron, en le calcinant avec du charbon. L'acide vitriolique se dégagerait sous forme d'acide sulfureux, et le natron demeurerait pur. On le dissoudrait dans l'eau, filtrerait et ferait cristalliser. On pourrait, d'un autre côté, ne pas perdre l'acide sulfureux pour le convertir en acide sulfurique. »

Il faisait aussi remarquer que l'on pourrait traiter le produit de la décomposition du sulfate par le vinaigre. Ce procédé était identique à celui que Duhame avait employé, cinquante ans auparavant, pour isoler la base du sel marin. (Voir *chlorure de sodium.*)

La solution complète de ce problème, si intéressant au point de vue industriel, était réservée à Nicolas Leblanc.

« Vers 1787, dit Dumas dans son rapport, un homme éminent, Nicolas Leblanc, connu bientôt par des travaux remarquables sur la cristallisation des corps et par d'autres travaux de chimie d'un caractère élevé, préludait déjà aux recherches sur l'extraction de la soude, à l'occasion du programme publié par l'Académie. »

« J'ai trouvé, en général, écrit Leblanc, que les procédés connus étaient incomplets, insuffisants ou bien trop dispendieux. »

Ce ne fut que plus tard, vers 1789, qu'après bien des tâtonnements, des études, des expériences, qu'il arrêta définitivement les procédés de l'extraction de la soude du sel marin. Le duc d'Orléans, qui lui-même s'occupait de chimie,

et à qui Leblanc, qui était attaché à sa maison comme chirurgien, avait fa connaître ses recherches, l'aidait par quelques avances d'argent, afin qu'il p continuer utilement ses travaux et les amener à un résultat complet.

Le 27 mars 1789, Leblanc, sûr de ses expériences, déposa en l'étude de maître Brichard, notaire à Paris, un paquet scellé contenant la description de son procédé. Ce paquet ne fut ouvert qu'en 1856. Voici cette pièce intéressante, la plu ancienne dans laquelle se trouve décrit le procédé de Leblanc :

« *Procédé de Nicolas Leblanc pour la conversion du sel marin en soude, et les notes qui ont rapport à cette opération ; le tout rédigé pour être déposé entre les mains de maître Brichard, notaire à Paris, ainsi qu'il a été stipulé dans l'article septième de l'acte d'association passé à Londres, le douze février mil sept cent quatre-vingt-dix, en l'étude du sieur James Lutherland, notaire public.*

« On décompose le sel marin par le procédé de Glauber, c'est-à-dire par l'acide vitriolique, il est aisé d'imaginer des appareils suffisants pour opérer sur de grandes masses.

« Il faut, pour décomposer entièrement le sel marin, presque le même poids d'acide concentré.

« Pour obtenir le meilleur parti possible de l'acide marin, il faut le convertir en sel ammoniac, et pour cela on peut faire passer immédiatement le gaz marin dans un bain d'alcali volatil, ou bien faire le mélange après l'avoir reçu à part.

« La masse de sel de Glauber, qui résulte de cette décomposition, doit être ensuite poussée au grand feu pour être entièrement purgée d'acide ; ensuite on la pulvérise pour l'opération suivante.

« On prend une quantité donnée de ce sel de Glauber, la moitié de son poids de terre calcaire (craie) et le quart du poids de ce même sel de charbon en poudre, le tout bien pulvérisé et bien mêlé ; on met le mélange dans des creusets, de manière qu'il reste des ouvertures que l'on peut pratiquer de plusieurs manières sur les couvercles, ou à leur bord ; il se forme une quantité considérable de matière inflammable qui brûle à sa sortie à mesure que l'on donne le feu ; après avoir ainsi gradué le feu pendant quelque temps, on pousse à la fusion, de manière à donner une fonte pultacée ; alors la matière se trouve convertie en soude aérée (carbonate de soude) ; on retire cette matière des creusets.

« On peut extraire ou purifier cette soude, en pulvérisant la matière et en la faisant ensuite bouillir dans une suffisante quantité d'eau ; après quoi, on retire le sel de soude à mesure qu'il cristallise pendant l'évaporation. Cette soude peut être mise sur des aires chaudes pour être desséchée.

« On peut encore, la matière étant refroidie, la casser grossièrement et l'amonceler sous des hangars ; elle devient pulvérulente, s'effleurit au bout de quelques mois, et ensuite la lotion peut en être faite comme nous l'avons dit ; la terre calcaire et le charbon qui n'a pas brûlé dans l'opération se séparent de la liqueur par le repos ou par la filtration.

« On retire l'alcali volatil de la combustion des substances animales, et le sel ammoniac s'obtient par sublimation.

« Toutes ces dernières opérations, ainsi que la méthode de Glauber pour la

décomposition du sel marin, sont connues partout en chimie et même dans les arts. »

Leblanc proposa l'exploitation en grand de ses procédés au duc d'Orléans; celui-ci voulut avoir, au préalable, l'opinion de Darcet, professeur au Collège de France, qui, seul, était au courant des procédés de Leblanc, car il avait suivi et contrôlé les expériences de Leblanc dans son laboratoire. Darcet donna le certificat suivant :

« Je soussigné, professeur de chimie au Collège royal de France et de l'Académie royale des Sciences, etc., certifie que le procédé décrit ci-dessus et aux autres parts, est exactement le même qui a été pratiqué sous mes yeux à différentes reprises et avec succès, tant dans mon laboratoire particulier, que plus en grand dans le laboratoire du Collège royal de France; en sorte que, par ce procédé, on décompose le sel marin, et l'on en met à part la base, ou sel de soude, dans un état de très grande pureté, comme aussi je certifie qu'avec ce même procédé, il sera facile d'établir une fabrique de sel ammoniac.

« En foi de quoi j'ai signé à Paris, le vingt-quatre mai mil sept cent quatre-vingt-dix.

« Signé : Darcet. »

Le 12 février 1790, par devant Jacques Lutherland, notaire public à Londres, fut signé un acte d'association pour vingt années entre Leblanc, Dizé, préparateur de Darcet, et Shée, représentant le duc d'Orléans.

C'est à la suite de cet acte, que Leblanc déposa chez maître Brichard le paquet cacheté, dont nous avons parlé plus haut, contenant la description de son procédé, le certificat de Darcet, et la description d'un procédé de fabrication du blanc de plomb par Dizé.

Un acte d'association définitif fut signé à Paris, le 27 janvier 1791, alors que l'usine de Maisons-sur-Seine, près S[t]-Denis, était déjà établie. Le duc d'Orléans s'engage à fournir 200.000 livres tournois entre les mains de Shée; Leblanc reçoit un traitement de 4.000 livres, et Dizé un autre de 2.000 livres, tant que leur part dans les bénéfices ne s'élèvera pas à cette somme. Le duc d'Orléans devait être remboursé de son capital et des intérêts à 10 p. 100 sur les premiers bénéfices de l'entreprise. Ensuite les bénéfices devaient être partagés entre les trois associés, dans la proportion suivante : neuf vingtièmes pour le duc d'Orléans, neuf vingtièmes pour Leblanc et Dizé (trois cinquièmes pour Leblanc, deux cinquièmes pour Dizé), et deux vingtièmes pour Shée. Les associés attribuaient une grande importance, et avec raison, à la nouvelle industrie; la preuve, c'est une clause de leur traité stipulant que si le bénéfice s'élevait à plus d'un million, l'excédant du premier million devrait être partagé entre eux, suivant des bases convenues.

Sur un arrêté du 2 septembre du Comité d'agriculture et du commerce de l'Assemblée nationale, le ministre de l'intérieur chargea Darcet, Desmarets et de Servière, d'examiner une demande de brevet formulée par Leblanc. Sur le rapport des commissaires, le brevet fut expédié au nom de Leblanc, le 25 du même mois. Voici le texte de cette pièce :

Procédé de conversion du sel de Glauber en soude.

« Au moyen d'un rouleau de fonte établi à l'instar des égrugeoirs qui servent à écraser les fruits, on réduit en poudre très fine et on mêle bien ensemble les différentes matières dans les proportions suivantes :

Sel de Glauber desséché, 100 livres ;
Terre calcaire pure, 100 livres (c'est la craie telle qu'on la prépare à Meudon) ;
Charbon en poudre, 50 livres.

« On étend ce mélange dans un fourneau de reverbère, dont je vais faire la description dans un instant, on bouche les ouvreaux et l'on donne le feu ; la matière entre en fonte pultacée, bouillonne et se convertit en soude, qui ne diffère de la soude du commerce que par une richesse infiniment plus grande. La matière a besoin d'être remuée pendant la fusion ; on se sert pour cela de râteaux de fer, rabots, ringards, etc., et il s'établit sur la surface de la matière en fusion une multitude de jets de flamme, pareils aux jets d'une chandelle. Lorsque le phénomène commence à disparaître, l'opération est finie. On retire la matière avec des rabots de fer, et l'on pourrait la recevoir dans des vases en tôle, par exemple, ou dans tout autre vase, si on voulait lui donner la forme de blocs de soude du commerce, etc.

« Cette opération peut se faire dans des vases fermés, mais elle devient alors plus dispendieuse ; on peut aussi varier les doses, par exemple diminuer les proportions de la terre et du charbon ; mais les quantités qui viennent d'être prescrites sont celles qui m'ont paru les plus convenables pour assurer davantage le succès de l'opération. Les quantités que je viens de donner dans l'exemple, fournissent au-delà de 150 livres de soude, qui donnent plus de soixante-quinze au quintal d'une soude d'excellente qualité.

« Les fourneaux à reverbère doivent être construits solidement en briques de Bourgogne et soutenus par des armatures de fer. Les dimensions de l'âtre de ceux dont je me sers sont de six pieds du foyer à la cheminée, quatre pieds deux pouces, dans la largeur, voûte presque plate ayant dix-neuf pouces dans sa plus grande hauteur, le foyer dans la proportion de sa largeur, etc. Du reste, ces fourneaux sont généralement connus. »

Cette pièce montre que Leblanc, depuis la création de l'usine de S[t]-Denis, avait notablement perfectionné son procédé, et l'avait rendu industriel par la substitution des fours à reverbère aux anciens creusets.

A cette époque, la France recevait une grande quantité de soude de l'étranger et surtout d'Espagne. Mais lorsqu'éclatèrent les guerres de la Révolution, l'importation de cette substance, indispensable à un grand nombre d'industries, fut empêchée. Le Comité de Salut Public décréta alors, le 12 pluviose an II, sur la proposition de Carny, que les inventeurs de procédés susceptibles de convertir

le sel marin en soude, devaient sacrifier leurs intérêts à la patrie, et déposer, entre les mains d'une commission spéciale, la description de leurs méthodes.

Le 13 pluviose an II, Shée, l'associé qui représentait le duc d'Orléans, écrivit à Leblanc : « Je viens dans le moment de lire, dans la feuille intitulée le *Moniteur*, en date d'hier, que tous les républicains possesseurs de quelques secrets ou procédés pour la fabrication de la soude par la décomposition du sel marin, étaient invités à en faire part au Comité du Salut Public, section des armées, parce que la patrie pouvait en retirer des avantages précieux pour ses moyens de défense.

« J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire, et ton patriotisme t'aura suggéré sur le champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches.

« Néanmoins, réfléchissant que ta délicatesse pourrait te présenter quelques scrupules dans l'entreprise de la fabrication de la soude, je m'empresse de t'assurer pour ma part que, de tout cœur, je consens et même t'invite, s'il en était besoin, à révéler à la patrie, tout ce que tu sais sur cet important objet. Je suis persuadé que le citoyen Dizé trouvera dans son civisme tous les motifs nécessaires pour approuver cette démarche ; au reste, tu es à portée d'en conférer avec lui. Mais quant à ce qui regarde mon intérêt personnel, je m'en rapporte entièrement à tout ce que dicteront ta prudence et ta probité.

« Je fais des vœux bien sincères pour que ton secret ait la gloire de contribuer d'une manière grande et efficace au salut de la patrie.

« P. S. — Ta lettre du 6 courant ne m'est parvenue que le 8 au soir; ce soir-là même, les citoyens de Flandre, La Treille et un autre sont venus de la part du district et de la municipalité de Franciade (St-Denis) à la manufacture, et ont dressé un inventaire général de tout. Je ne peux plus disposer de la moindre chose sans un ordre légal et par écrit. »

Leblanc et beaucoup d'autres déposèrent leur procédé entre les mains de la commission du Salut Public. Celui de Leblanc fut reconnu le plus avantageux, et on le rendit public. En exécution d'un arrêté du Comité de Salut Public du 8 pluviôse an II, la publication en eut lieu dans une brochure in-4°, imprimée par ordre et dans l'imprimerie du Comité de Salut Public, an III de la République. Cette brochure contenait décrit minutieusement, avec accompagnement des plans gravés de l'usine de St Denis, le procédé de Leblanc ; à la suite, se trouvaient les méthodes d'Alban, Malherbe et Athenas, Chaptal et Bérard, Guyton et Carny, Ribaucourt, Louton et Valentino.

Les citoyens Pelletier, Darcet et Giroud firent un rapport au comité du Salut Public dans lequel ils expliquent ainsi la confiscation de la manufacture de St-Denis.

« Un établissement avait été formé depuis peu à Franciade ; mais les circonstances de la révolution et de la guerre qui en a été la suite, ayant supprimé les fonds, les travaux ont été forcément suspendus, et depuis quelques mois cette manufacture est devenue un établissement national.

« Chargés par le Comité du Salut public de recevoir les mémoires qui seront envoyés sur cet important objet, d'en suivre, d'en surveiller les essais, d'en

constater les résultats,enfin,d'en rendre compte au comité, nous avons tâché de remplir notre important ministère avec le zèle et la célérité que le besoin commande,mais aussi avec la prudence que l'intérêt de la République exige. Les citoyens Leblanc, Dizé et Shée, coassociés, sont les premiers qui nous ont présenté le leur, et ç'a été un noble dévouement à la chose publique.

« Leur établissement était à Franciade : nous avons visité cet atelier naissant avec le citoyen Loysel, député à la Convention, et nous avons vérifié le procédé, sur lequel nous croyons déjà pouvoir prononcer avec la plus grande certitude de succès. Ce nouvel-établissement a été élevé en entier sur ses propres fondements, et avec la prudence et la circonspection qu'on pouvait attendre de l'intelligence et du bon esprit des trois associés..

« Il serait difficile de rassembler, dans un aussi petit espace, plus de moyens et plus de commodités qu'il ne s'en trouve dans cet atelier ; fourneaux, moulins, équipages et magasins, tout y est placé dans le meilleur ordre, tout pour la plus grande commodité du service, et à ces avantages sont joints ceux, bien plus précieux encore, du voisinage de la rivière et de la facilité de pouvoir s'étendre et s'agrandir à volonté, sans sortir du même local, et du même enclos ».

Après avoir décrit le procédé de Leblanc, les appareils, la manutention, etc., les rapporteurs ajoutent :

« Le procédé du citoyen Leblanc par l'intermédiaire de la craie nous paraît celui qui peut être le plus généralement adopté, parce que cette matière première est plus universellement répandue ; elle a de plus cet avantage qu'elle n'empêche pas la soude d'être mise dans le commerce, dans l'état brut ; qu'elle ressemble plus particulièrement à celle que le commerce nous procure de l'étranger, et à laquelle nous sommes dès longtemps accoutumés ; enfin qu'elle peut s'appliquer immédiatement et sans lessivage préliminaire à la buanderie, à la verrerie commune, et à la confection du savon. Ajoutez que ce procédé s'exécutant par le moyen de l'acide sulfurique, l'acide muriatique qui en résulte se combine dans son état de pureté pour la confection du sel ammoniac ».

Leblanc et ses associés, par suite de la confiscation de leur usine, étaient ruinés ; en effet, quelques jours après, Leblanc fut expulsé , la fabrique vendue, ainsi que les matières premières et les produits fabriqués : les fonds en caisse furent enlevés.

« Le 17 floréal an VIII, dit Dumas,par décision ministérielle, Leblanc fut mis en possession de l'usine de Franciade, comme indemnité du dommage à lui causé par la publicité donnée à son brevet, et, deux jours après, la société qui avait existé entre Leblanc, Dizé et Shée fut rompue par devant le Préfet de la Seine. A cette même époque, le ministre des finances chargeait le tribunal de commerce d'évaluer le dommage subi par la société et les indemnités qui pouvaient leur être dues. Ce tribunal s'étant reconnu incompétent, l'affaire fut reprise administrativement par le Préfet de la Seine qui chargea Vauquelin et Deyeux de lui adresser un rapport à ce sujet.

« Malgré les conclusions favorables de ce travail, en date du 16 brumaire an XIV, et malgré l'ordonnance ministérielle du 1er août 1806, il fut décidé que les comptes de l'Etat vis-à-vis de Leblanc étaient réglés par la restitution qui lui était faite à titre gratuit de l'usine de Franciade.

« Demeuré libre d'agir, mais sans capitaux pour le faire, redevenu possesseur d'une usine démantelée dont la possession même semblait bien précaire, Leblanc ne parvint pas à y monter une grande fabrication, la seule qu'il eut été profitable d'y organiser.

« Après avoir réparé, dit un rapport fait à cette époque, les désordres inévitables résultant d'une interruption de travail qui avait duré quelques années, après avoir fait des restaurations assez considérables et des améliorations utiles dans plusieurs genres, Leblanc avait épuisé ses ressources.

« Combien d'efforts pourtant Leblanc ne tente-t-il pas ! Comme tous les inventeurs, il se montre plein d'abnégation, de ténacité et de confiance. Sa correspondance prouve qu'il n'est pas de démarche qu'il n'ait essayée pour assurer le succès de son œuvre. Les économies, le fruit de quelques travaux entrepris au jour le jour, tout est consacré à ce grand objet ; quand il est réduit à la dernière extrémité, il frappe à toutes les portes.

« Dès le 19 fructidor an II, il obtint quatre mille livres du Comité de Salut Public pour satisfaire aux avances qu'il a faites relativement au procédé dont il est l'inventeur, pour la décomposition du sel marin.

« Le 9 ventôse an VII, le ministre de l'intérieur, François de Neufchâteau, lui accorde 3.000 francs dans le désir de faciliter les moyens de relever son ancienne fabrique de soude artificielle. Il est vrai de dire qu'ils ne furent pas payés.

« Le 14 brumaire an VIII, le ministre de l'intérieur, Guinette, écrivait au ministre des finances, « pour l'inviter fortement à fixer une attention particulière sur le bien général qui pourrait résulter de la reprise des travaux de l'usine séquestrée ». Il ajoutait : « que le produit de la vente de cette manufacture ne compenserait jamais les services que Leblanc pourrait rendre à la République, s'il lui était permis de reprendre ses travaux et de leur donner une nouvelle activité. »

« Le 12 frimaire an IX, Fourcroy lui annonce un commencement de justice, grâce à la bonne volonté de Chaptal, alors ministre.

« Le 11 prairial an XI, sur le rapport de trois de ses membres. Vauquelin, Molard et Guyton-Morveau, la société d'encouragement, alors naissante, décidait qu'une somme de 2.000 francs, ses premières économies, serait confiée à Leblanc, pour l'aider à mettre de nouveau en activité la manufacture dont il avait repris possession. « Ce secours s'adresse, disent-ils, à l'homme probe et intelligent qui, pendant la Révolution, a rempli avec honneur diverses fonctions publiques fort importantes, qui, le premier, a conçu l'idée d'une fabrique de soude artificielle, qui l'a exécutée en grand avec tout le succès qu'on peut désirer, et qui, par son exemple, aurait affranchi la France du tribut qu'elle paye à l'étranger, si les malheurs de la Révolution n'eussent interrompu ses travaux. » Cette somme, que la société d'encouragement n'eût jamais réclamée, lui a été religieusement restituée par le fils de Leblanc, sur les premiers produits du travail de ses mains.

« Dans ces pièces, soit artificielles, soit particulières, se manifeste de la part de tous les hommes éminents de cette époque le sentiment de la plus vive sympathie pour Leblanc, de la plus grande confiance dans le succès du procédé

qu'il recommande, l'estime et l'affection la mieux sentie pour le collègue et le collaborateur, car Leblanc faisait partie de toutes les associations libérales où s'étaient réfugiés les amis de la science.

« Leblanc mourut en 1806. Longtemps sa famille ne garda de ses efforts pour créer l'industrie de la soude factice qu'un souvenir cruel. Là où la France et l'Europe, là où l'Angleterre surtout, chez qui le nom de Leblanc est si populaire, voyait un glorieux effort de la science, rivale heureuse de la nature, réduisant l'Espagne à recevoir de nos mains ces soudes qu'elle dispensait au reste du monde autrefois; les enfants de Leblanc ne trouvaient dans leur mémoire que des tourments sans nombre, de longues années de misère, des démarches sans cesse renouvelées et presque toujours vaines, une catastrophe enfin. Si Leblanc obtient place à l'honneur aujourd'hui, c'est bien justice, car sur lui a pesé tout entier le fardeau de la peine. »

Les héritiers de Leblanc s'étant adressés, le 9 novembre 1855, à Napoléon III pour obtenir une réparation des injustices commises envers leur famille, la famille de Dizé voulut disputer à la mémoire de Leblanc l'honneur de la découverte de la soude artificielle, et revendiquer pour Dizé une part égale à l'invention.

Une enquête fut faite à ce sujet par l'Académie des Sciences; Dumas fit un rapport dont voici les conclusions :

« La Section de chimie est d'avis d'adopter les conclusions suivantes :

« 1° La découverte importante du procédé par lequel on extrait la soude du sel marin appartient tout entière à Leblanc ;

« 2° Dizé n'a fait de recherches en commun avec Leblanc que pour mieux déterminer les proportions des matières à employer dans la fabrication de la soude et pour établir la fabrique de St-Denis ;

« 3° Si donc, comme le désire la famille Leblanc, il s'agit de rendre un juste hommage à l'auteur de la découverte de la soude factice, c'est à la mémoire de Leblanc qu'il est dû, c'est à sa famille que le témoignage doit être adressé ;

« 4° S'il s'agissait, en outre, d'indemnités à accorder en raison des pertes éprouvées par suite du séquestre mis sur la fabrique de St-Denis ou de la divulgation du brevet de Leblanc et de son annulation, sauf avis d'une autorité plus compétente, la section penserait que ces indemnités doivent être partagées entre les divers associés, aux termes de l'acte d'association du 27 janvier 1791. »

Le procédé de Leblanc ne tarda pas à se répandre et à être mis en pratique dans plusieurs usines : la première fut celle de Payen à Javel, la même dans laquelle Malherbe avait fait ses essais avec Alban ; la seconde fut celle de Dieuze, où le procédé fut installé par Carny.

Dès 1806, St-Gobain exposait des glaces fabriquées avec la soude artificielle.

Avant la découverte de Leblanc, la barille d'Espagne se vendait jusqu'à 280 francs les 100 kilogr. En 1817, on vendait à Marseille de la soude artificielle à 90 fr. les 100 kilogr.

Cette fabrication a été introduite en Angleterre, en 1814, par Losh. Elle se répandit ensuite en Allemagne et en Autriche.

Théorie de la fabrication de la soude. — La première explication rationnelle des phénomènes qui se passent dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, a été donnée par Dumas, en 1830. Voici de quelle manière :

Produits employés.

2 atomes	Sulfate de soude sec	41
3 —	Carbonate de chaux	44
18 —	Charbon	15
		100

Produits obtenus.

2 atomes	Carbonate de soude sec		30
1 —	Chaux	combinés	29.5
2 —	Sulfure de calcium		
20 —	Oxyde de carbone		40.5
			100

« On voit, par ce tableau, dit Dumas, que lorsqu'on calcine parties égales de sulfate de soude sec et de craie, avec la dose indiquée de charbon, il se forme des produits dont on peut expliquer la production, en supposant d'abord que le sulfate de soude et une partie de la craie, se transforment en sulfate de chaux et carbonate de soude. Comme en dissolvant la matière dans l'eau, on reproduirait le sulfate de soude et la craie, on ajoute le charbon pour décomposer le sulfate de chaux. Mais, il faut observer encore, que si on mettait deux atomes de craie seulement, et que le sulfate de chaux fût transformé en sulfure de calcium par le charbon, en dissolvant dans l'eau, celui-ci serait décomposé par le carbonate de soude, et on aurait encore de la craie reformée et du sulfure de sodium. C'est ce qui n'a plus lieu quand on fait usage de trois atomes de craie, parce qu'alors il reste un atome de chaux libre, et que celui-ci, combiné avec les deux atomes de sulfure de calcium, produit un composé insoluble dans l'eau froide. Ainsi, le carbonate de soude formé, se dissout seul, et échappe en entier à la réaction du sulfure produit. »

Ces réactions peuvent être exprimées par les égalités suivantes :

Réaction dans le four $\left\{ \begin{array}{l} NaO.SO^3 + CaO.CO^2 = NaO.CO^2 + CaO.SO^3. \\ CaO.SO^3 + C^4 = CaS + 4CO. \end{array} \right.$

Réaction au lessivage $NaO.CO^2 + CaS = NaS + CaO.CO^2.$

Mais si l'on prend 3 molécules de carbonate de chaux, on obtient :

$$2NaO.SO^3 + 3CaO.CO^2 + 9C = 2\,NaO.CO^2 + CaO.2CaS + 10CO$$

et l'oxysulfure de calcium insoluble ne réagit pas sur le carbonate de soude au lessivage. »

En 1847, Unger reprit cette question. Dans ses premières publications, ce c miste admit comme Dumas que, lorsqu'on traite la soude brute par l'eau, il forme un oxysulfure de calcium qui empêche la formation du sulfure de dium ; il attribua à ce composé la formule CaO.3CaS, un peu différente de c de Dumas, en se basant sur l'existence d'un composé de baryum analogue tenu par H. Rose. Les réactions seraient les suivants : 1° Le charbon rédui sulfate de soude en sulfure, et le carbonate de chaux en chaux caustique ; 2° d la réduction du sulfate, il se dégage uniquement de l'acide carbonique, et d'oxyde de carbone ; 3° le sulfure de sodium forme avec la chaux un oxysulf et de l'oxyde de sodium ; 4° cet oxyde est transformé en carbonate par l'ac carbonique provenant de la combustion du reste du charbon.

Unger modifia plus tard cette théorie, et attribua à la vapeur d'eau proven du charbon un rôle assez important. Cette vapeur d'eau, en présence des ch bons ardents, produit de l'hydrogène qui réduit le sulfate de chaux en sulfur celui-ci, sous l'action de la vapeur d'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré en transformant en oxysulfure. Le sulfate de chaux prend naissance par suite d'u double décomposition entre le carbonate de chaux et le sulfate de soude. U autre partie du sulfate de soude se réduit en sulfure, celui-ci se décompose ég lement avec le carbonate de chaux, produisant un sulfure de calcium qui transforme en oxysulfure, grâce à la vapeur d'eau. L'hydrogène sulfuré qui dégage se porte sur la soude caustique ou carbonatée, le sulfure de sodi formé réagit de nouveau sur le reste du carbonate de chaux, et ainsi de su jusqu'à ce que tout le sulfure de sodium soit transformé en carbonate, et le c bonate de chaux en oxysulfure.

M. Scheurer-Kestner a réfuté cette théorie compliquée, en montrant que l' peut obtenir de bonne soude avec des matériaux parfaitement secs chauf dans un creuset, et par conséquent à l'abri de toute vapeur d'eau.

M. Brown a indiqué une théorie que l'on peut résumer dans les deux égali suivantes :

$$NaO.SO^3 + 4C = NaS + 4CO.$$
$$3NaS + 4CaO.CO^2 = 3NaO.CO^2 + CaO.\ 3CaS + CO^2.$$

Toutes les théories indiquées ci-dessus sont basées sur l'hypothèse de l'ex tence d'un oxysulfure de calcium, que personne n'a pu obtenir à l'état de pur avec les caractères d'un composé défini. Dumas a conclu son existence de seule expérience suivante : Lorsqu'on traite par l'eau un mélange de sulfure calcium et de carbonate de soude, en parties équivalentes, il se dissout du s fure de sodium, tandis que du carbonate de chaux insoluble prend naissan mais si l'on ajoute de la chaux en excès à ce mélange, il ne se dissout que carbonate de soude ; il doit donc rester à l'état insoluble une combinaison chaux et de sulfure de calcium, qui est l'oxysulfure en question.

Kynaston, le premier, attaqua la théorie de l'oxysulfure, en se basant sur expériences faites en 1858, dans le laboratoire de Muspratt, à Liverpool. Il sulte de ces expériences que, lorsqu'on laisse de la soude brute en contact p longé avec de l'eau, tout le calcium qui s'y trouve sous forme de chaux ca tique, ou que l'on pourrait supposer s'y trouver à l'état d'oxysulfure, se tra

orme en carbonate avec formation de soude caustique. Si ce fait ne prouve pas a non-existence de l'oxysulfure, il montre au moins que ce composé, s'il existe, ne présente pas vis-à-vis de l'eau le caractère de stabilité que lui attribue la théorie de Dumas. Kynaston admit alors l'hypothèse peu probable d'une combinaison entre le sulfure de calcium et le carbonate ($CaO.CO^2$, $2CaS$), dont la présence empêcherait la décomposition du carbonate de soude lorsque la soude brute se trouve en présence de l'eau.

En 1861, M. Gossage combattit également l'hypothèse de l'oxysulfure. Il rappela qu'il avait déjà indiqué, dans un brevet pris en 1838, que le résidu du lavage de la soude brute, surtout lorsqu'on emploie beaucoup d'eau, se compose de monosulfure de calcium et de carbonate de chaux, sans que la lessive contienne de sulfure de sodium. Le monosulfure de calcium est, en effet, insoluble; il est à peine attaqué par le carbonate de soude, mais s'il se transforme en polysulfure, il y a décomposition et formation de sulfure de sodium. L'excès de chaux dans le mélange aurait uniquement pour but de multiplier les surfaces de réaction et de prévenir la formation du polysulfure de calcium.

« Les expériences de Kynaston, ainsi que celles de M. Gossage, dit Lunge, prouvent que la soude brute ne peut pas contenir de soude caustique. En effet, si l'on fond de la soude caustique avec du carbonate de chaux, il se forme du carbonate de soude et de la chaux caustique, et le produit de cette opération pas plus que la soude brute ne cède de la soude caustique à l'alcool. Mais la soude brute traitée par l'eau lui cède de la soude caustique qui provient de l'action de la chaux sur le carbonate de soude. Cela ne saurait avoir lieu si la chaux se trouvait combinée sous forme d'oxysulfure.

« Voici par conséquent la formule qu'établit M. Gossage :

$$2NaO.SO^3 + 3CaO.CO^2 + 9C = 2NaO.CO^2 + 2CaS + CaO + 10CO$$

l'oxyde de carbone pouvant être transformé en acide carbonique.

« Cette formule correspond absolument aux mêmes proportions que celles de M. Dumas, mais la troisième molécule de carbonate de chaux ne joue pas un rôle chimique dans la production du carbonate de soude, son rôle est purement physique, et à la rigueur on peut la supprimer.

« Cette théorie se trouve complètement justifiée depuis que M. Mactear a démontré qu'en opérant avec des fours tournants dans lesquels le brassage est parfait, on peut se rapprocher de fort près des proportions de matières correspondant à des quantités équivalentes de sulfate de soude et de carbonate de chaux. »

Depuis, de nombreux travaux sont venus confirmer l'exactitude des observations de M. Gossage.

En 1863, M. Scheurer-Kestner a fait remarquer que l'existence d'un oxysulfure de calcium insoluble n'est pas nécessaire pour expliquer la stabilité du carbonate de soude en solution en présence du résidu du lessivage. En effet, le sulfure de calcium est lui-même fort peu soluble ; l'eau à 12°,6 n'en dissout que $\frac{1}{12500}$. Ces deux corps peuvent donc se trouver en présence de l'eau sans mettre

en défaut les lois de Berthollet. Lorsqu'on soumet à l'action de l'eau, et dans des conditions identiques, d'une part de la soude brute, et d'autre part un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium pur, les dissolutions obtenues contiennent les mêmes quantités de sulfure de sodium. L'hypothèse de l'oxysulfure devient non-seulement inutile, mais encore se trouve contredite par la présence de la soude caustique dans la lessive. Ce composé n'existe pas dans la soude brute, puisque l'alcool n'en retire aucune trace ; il se forme pendant le lessivage par l'action de l'hydrate de chaux sur le carbonate de soude ; la chaux se trouve ensuite dans les marcs sous forme de carbonate.

Voici une expérience de Dubrunfaut, publiée en 1864, qui résout la question d'une manière très simple :

Lorsqu'on calcine au rouge un équivalent de sulfure de sodium et un équivalent de carbonate de chaux, on obtient, par double échange, sensiblement un équivalent de carbonate de soude et un équivalent de sulfure de calcium insoluble dans la lessive de soude. On trouve dans les résidus lessivés que toute la chaux qui titre à l'alcalimètre fournit son équivalent, soit en acide carbonique, soit en acide sulfhydrique. La réaction qui a lieu dans le procédé de Leblanc pourrait donc s'exprimer par l'égalité :

$$NaO.SO^3 + CaO.CO^2 + 4C = NaO.CO^2 + CaS + 4CO$$

Dans des expériences en grand, Kolb, en 1866, a constaté l'absence d'oxysulfure de calcium et l'insolubilité du sulfure de calcium dans la dissolution de carbonate de soude.

Il a calciné, dans des conditions identiques, des mélanges de craie, de sulfate de soude et de charbon. La première série de ces mélanges, A, avait sa composition basée sur la formule de Dumas, c'est-à-dire qu'il contenait 2 molécules de sulfate de soude pour 3 de carbonate de chaux et 12 de charbon. La seconde série, B, correspondait à la formule de Dumas, et contenait 1 équivalent de carbonate de chaux pour 1 de sulfate de soude et 4 de charbon.

Si la formation de l'oxysulfure est indispensable, le premier essai A doit donner une soude parfaitement carbonatée, exempte de sulfures, tandis que le second B ne donnera qu'une lessive de sulfure de sodium.

Au contraire, si le sulfure de calcium est réellement insoluble dans la lessive alcaline, on doit trouver des résultats sensiblement identiques dans les deux essais, ne différant que par la manière dont se traduira l'excès de craie et de charbon du mélange A, c'est-à-dire la causticité des lessives.

Par l'analyse, Kolb trouva les résultats suivants :

Mélange A.

Sulfate industriel.	$106 = 100\ NaO.\ SO^3$
Craie.	$116 = 103\ CaO.\ CO^2$
Houille.	$73 = 30\ C$

$$\text{Soit } 2\ NaO.\ SO^3 + 3\ CaO.\ CO^2 + 18C$$

Résultats du mélange A.

167,5 soude brute titrant 38,5 degrés alcalimétriques.
70,7 sel de soude — 90,0 —

Soit $\left\{\begin{array}{l} 52{,}60\ NaO.CO^2 \\ 8{,}45\ NaO \\ 0{,}15\ NaS \\ 0{,}93\ NaO.SO^3 \end{array}\right.$ $\left.\begin{array}{l} \\ \end{array}\right\} = 66{,}9\ NaO.CO^2$

Mélange B.

Sulfate industriel.	106	= 100 NaO. SO^3
Craie.	84	= 70,4 CaO. CO^2
Houille.	38,4	= 28,8 C

Soit $NaO.SO^3 + CaO.CO^2 + 4C$

Résultats du mélange B.

134 soude brute titrant 47 degrés.
77,5 sel de soude — 81 —

Soit $\left\{\begin{array}{l} 59{,}51\ NaO.CO^2 \\ 3{,}39\ NaO \\ 2{,}16\ NaS \\ 6{,}71\ NaO.SO^3 \end{array}\right.$ $\left.\begin{array}{l} \\ \end{array}\right\} = 65{,}3\ NaO.CO^2$

L'existence de l'oxysulfure de calcium paraît difficile à soutenir devant ces résultats, car dans l'essai B il n'a pu se former que du carbonate de soude et du sulfure de calcium que le traitement par l'eau a laissés parfaitement intacts.

Sans nous arrêter à différentes théories données par Kopp, par Hoffman, etc., arrivons immédiatement à celle indiquée par Scheurer-Kestner.

Ce savant montra que l'on peut préparer de la soude de bonne qualité dans des creusets chauffés avec précaution au feu de charbon. Afin de soustraire la matière à l'action d'un milieu gazeux, il introduisit ses creusets dans la soude brute fondue, au moment où elle venait d'être retirée du four. Pour démontrer que les gaz, provenant du foyer de la combustion et qui passent sur la soude brute pendant sa préparation, n'interviennent pas dans la réaction comme le supposaient quelques chimistes, il attendait pour les retirer que la soude brute fût complètement refroidie.

Un mélange composé de :

Sulfate de soude.	100
Charbon de bois.	16
Carbonate de chaux.	70

produisit de cette manière des culots poreux, semblables à la soude brute et donnant un sel renfermant quelquefois 92 p. 100 de carbonate de soude. Le même essai fait en employant un excès de carbonate de chaux a donné un résul-

tat analogue. Le sel de soude obtenu était exempt de soude caustique, ce qui prouve la non-réduction du carbonate de chaux, tandis que le sulfate avait été réduit.

L'essai suivant concorde avec le précédent. Trois creusets furent plongés dans la soude en fusion. Le premier servant de témoin renfermait le mélange ordinaire ; le second, du carbonate de chaux pur, et le troisième, un mélange composé de 50 gr. de carbonate de chaux et 6 gr. de charbon. Après l'opération, le premier creuset renfermait de la soude brute, tandis que la substance des deux autres était restée intacte.

On peut donc conclure de ces expériences que, même en présence du charbon, le carbonate de chaux exige, pour se décomposer, une température supérieure à celle qui est nécessaire pour la réduction du sulfate de soude. Il est donc tout naturel de ne pas rencontrer de soude caustique dans les liquides obtenus avec de la soude brute préparée dans des creusets, même avec un grand excès de calcaire. L'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate n'est pas non plus indispensable à la transformation du sulfate de soude en carbonate, puisque l'on obtient du carbonate en employant du sulfure de sodium au lieu de sulfate.

En remplaçant la craie par la chaux, la réaction est absolument la même.

Il se forme d'abord du carbonate qui réagit ensuite sur le sulfure de sodium.

Un mélange composé de :

Chaux	28
Sulfate de soude.	71
Charbon de bois.	18

enfermé dans des creusets et chauffé dans la soude brute en fusion a produit un sel contenant quelquefois jusqu'à 94 p. 100 de carbonate de soude et complètement exempt de soude caustique.

« Ainsi, dit Lunge, au moment où le sulfate de soude se décompose, l'acide carbonique provenant de cette décomposition est fixé par la chaux, la chaux vive se carbonate donc dans ces conditions, et que l'on emploie de la craie, de l'hydrate ou de l'oxyde de calcium, au moment où le sulfure de sodium est formé, il se trouve en présence de carbonate de calcium. M. Kolb avait également démontré que l'on peut obtenir du carbonate de sodium en employant de la chaux au lieu de craie, mais il en tirait de toutes autres conclusions.

« L'excès de calcaire que l'on emploie a pour but de multiplier les points de contact avec le sulfure de sodium, et vers la fin de l'opération seulement, quand la température s'élève, il se décompose en présence du charbon et produit la chaux caustique qui se traduit dans les lessives par de la soude caustique. La lessive est ainsi moins sulfureuse, parce que, ainsi que le démontrent les expériences très précises et très concluantes de Kolb, la soude caustique retarde la double décomposition entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium.

« Il est inutile de rappeler le rôle que joue l'excès de charbon.

« Voici, par conséquent, ce qui se passe dans le four à soude : le mélange occupe sur la sole du four une hauteur de plusieurs centimètres. La partie supérieure se réduit d'abord, et la réaction y est déjà assez avancée lorsqu'un coup de ringard vient renouveler les surfaces. La chaux caustique qui s'était formée dans la couche pâteuse de la surface se carbonate par l'action de l'acide carbonique provenant de la réduction du sulfate des couches inférieures. Au moment où le sulfate de sodium entre en fusion, il pénètre le calcaire et s'y décompose.

« Lorsque tout le sulfate de sodium est décomposé et que le dégagement de l'acide carbonique se modère, la température de la coulée augmente et le calcaire en excès commence à se décomposer en produisant de l'oxyde de carbone. Le dégagement de ce gaz est un indice précieux sur lequel on se guide pour reconnaître si l'opération est terminée : ce dégagement n'ayant lieu que lorsque la masse s'épaissit, il lui donne la forme poreuse si favorable à la dissolution. En ne tenant compte que du carbone nécessaire à la décomposition du sulfate de sodium, et à celle de la craie, la réaction est représentée par les trois équations suivantes :

1re phase.	$5\,NaO.SO^3 + 10\,C = 5\,NaS + 10\,CO^2$.
2e —	$5\,NaS + 5\,CaO.CO^2 = 5\,NaO.CO^2 + 5\,CaS$.
3e —	$2\,CaO.CO^2 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO$.

Telle est la théorie actuellement admise sur la formation du carbonate de soude par le procédé de Leblanc.

Sulfate de soude.—Le sulfate de soude a été désigné pendant très longtemps sous le nom de *Sel de Glauber*. Le Dr Hœfer a fait connaître, d'après les écrits de Glauber, l'histoire de ce sel.

« Pendant les voyages de ma jeunesse, dit Glauber, je fus atteint, à Vienne, d'une fièvre violente appelée, dans ce pays, maladie de Hongrie, qui n'épargne aucun étranger. Mon estomac délabré rendait tous les aliments. Sur le conseil que m'avaient donné quelques personnes qui avaient pitié de moi, j'allai me traîner, à une lieue de Newstadt, auprès d'une fontaine située près d'une vigne. J'avais emporté avec moi un morceau de pain que je croyais certainement ne pas pouvoir manger. Arrivé auprès de la fontaine, je tire le pain de ma poche, et, en y faisant un trou, je m'en sers en guise de coupe. A mesure que je bois de cette eau, je sens mon appétit revenir si bien, que je finis par mordre dans la coupe improvisée, et par l'avaler à son tour. Je revins ainsi plusieurs fois à la source, et je fus bientôt délivré de ma maladie.

« Etonné de cette guérison miraculeuse, je demandai quelle était la nature de cette eau ; on me répondit que c'était une eau nitrée (Salpeter-Wasser). »

Glauber avait alors vingt-et-un an, et à cet âge il était, comme il nous l'apprend lui-même, encore entièrement étranger à la chimie. Cependant le fait qu'il vient de rapporter ne lui sortit jamais de la mémoire. Or, un jour il eut l'idée d'essayer l'eau de sa fontaine de santé, pour voir si elle tenait réellement du salpêtre en dissolution, comme le disaient les gens du pays. A cet effet, il en fit évaporer un peu dans une capsule, et il vit se former de beaux cristaux longs,

qu'un observateur superficiel « aurait pu, dit-il, confondre avec les cristaux d salpêtre ; ces cristaux ne fusaient point dans le feu et n'avaient pas les proprié tés du nitre. » Glauber trouva plus tard que ce sel avait la plus grande ressem blance avec celui qu'il obtenait artificiellement, en faisant dissoudre dans l'ea et cristalliser le résidu salin (*caput mortuum*) qui reste dans la cornue après dégagement de l'esprit de sel (acide chlorhydrique).

Ce sel n'était autre chose que le sulfate de soude. Glauber lui donna le nom sel admirable, *sal admirabile*, sans s'attribuer aucunement l'honneur de l'av découvert ; car il soutient que son sel admirable est le même que le *sal enixu* de Paracelse.

« Ce sel, dit-il, quand il est bien préparé, a l'aspect de l'eau congelée ; forme des cristaux longs, bien transparents, qui fondent sur la langue comm de la glace. Il n'est pas âcre, et il a un goût de sel particulier. Projeté sur de charbons ardents, il ne décrépite point comme le sel de cuisine ordinaire, et n brûle point comme le salpêtre. Il n'exhale aucune odeur et supporte tous le degrés de chaleur. Comme il n'est point caustique, on peut l'employer ave avantage en médecine, tant extérieurement qu'intérieurement. Il modifie et cica trise les plaies récentes sans les irriter. C'est un médicament précieux, employ à l'intérieur ; dissous dans de l'eau tiède et donné en lavement, il purge les in testins et tue les vers. Il peut aussi servir de fondant. »

Kunckel assure, dans son *Laboratorium Chimicum* (1716), que déjà cent ar avant l'époque de Glauber, ce sel était connu comme remède secret dans la ma son royale de Saxe.

Il fut préparé pour la première fois, sur une grande échelle, au moyen d eaux de Friedrichshall, et, en 1767, on le livrait au commerce sous le nom « *sal aperitivum Fredericanum*.

Geoffroy, en 1732, détermina la composition du sulfate de soude par synthès « On fait, dit-il, le sel de Glauber avec le sel alcali de la soude bien purifié bien cristallisé (c[te] de soude) ; on n'a qu'à y joindre l'huile de vitriol. Dans liqueur suffisamment évaporée, il se forme des cristaux de sel de Glauber.

Sulfite de soude. — Ce sel a été préparé par Fourcroy et Vauquelin, en fa sant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de carbonate soude.

Azotate de soude. — Ce sel était connu des chimistes du XVIII[e] siècle sous nom de *nitre cubique*. On le préparait en distillant dans une cornue un mélan de sel marin et d'acide nitrique ; le résidu était dissous dans l'eau et on évap rait ensuite la liqueur. Margraff en fit connaître la composition.

Borax. — On suppose que le borax était connu des anciens, qui lui avaie donné le nom de *chrysocolle* (soudure de l'or) à cause de sa propriété de facilit la soudure des métaux. Plus tard, les Arabes désignèrent sous le nom de *baura* indifféremment le salpêtre et le borax. Enfin, le nom de baurach, transform en *borach* ou *borax* fut ensuite exclusivement réservé à un sel particulier qui a rivait primitivement du Thibet et de l'Inde, où on le retire en quantité consid ble de certains lacs. Geber, dès le IX[e] siècle, fait mention du borax.

Pendant fort longtemps on ignora complètement la nature du borax. Zwelfe

Buger, etc., le regardait comme un alcali fixe naturel : Melzer prétendait que c'était un sel marin minéral composé d'un principe terreux vitrifiable, d'alcali urineux, d'un acide subtil et de phlogistique. Ce qui surtout contribuait à entretenir les erreurs sur la composition de ce sel, c'est que le borax brut (tinckal) qui arrivait de l'Inde était recouvert d'une matière organique grasse, laquelle donnait, par la distillation et la combustion (seuls modes d'analyse alors employés), des produits ammoniacaux, plus propres à embrouiller qu'à éclaircir la question, car cette matière grasse était considérée comme faisant partie de la constitution intime du borax. En 1702, Homberg obtint par hasard la décomposition du borax en le traitant avec du sulfate de fer sous l'influence de la chaleur ; il recueillit l'acide borique, qui fut alors désigné sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. Louis Lemery, fils de Nicolas Lemery, trouva, en 1728, qu'on pouvait décomposer le borax au moyen de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et de l'acide muriatique.

En 1732, Geoffroy obtint, pour la première fois, l'acide borique du borax par voie humide. « Je fais dissoudre, dit-il, quatre onces de borax raffiné dans une suffisante quantité d'eau chaude ; ensuite j'y verse une once deux gros d'huile de vitriol bien concentrée qui y tombe avec bruit : après avoir laissé évaporer quelque temps ce mélange, le sel sédatif se fait apercevoir en petites lames fines et brillantes qui surnagent sur la liqueur. Alors j'arrête l'évaporation et petit à petit les lames augmentent en épaisseur et en largeur ; elles se joignent les unes aux autres en petits flocons, en formant entre elles d'autres arrangements. Pour peu qu'on remue le vaisseau, on trouble l'ordre de la cristallisation : ainsi il ne faut pas y toucher qu'elle ne paraisse achevée. Pour lors les flocons cristallins devenant des masses trop pesantes, tombent d'eux-mêmes au fond du vaisseau. En cet état, il faut décanter doucement la liqueur saline qui surnage les petits cristaux ; et comme ils ne sont pas aisément dissolubles, il faut les laver en versant lentement de l'eau fraîche sur les bords de la terrine à deux ou trois reprises pour emporter le reste de cette liqueur saline, ensuite les égoutter et les mettre à l'étuve ou au soleil. Ce sel, en forme de neige, folié et léger,est alors doux au toucher, frais à la bouche, léger, amer, faisant un peu de bruit sous les dents, et laissant une petite impression d'acidité sur la langue...

« Quant au sel de Glauber qui résulte aussi du mélange du borax avec l'huile de vitriol, il se trouve dans la liqueur saline qu'on décante de dessus le sel sédatif cristallisé. Il n'y a qu'à la faire évaporer lentement ; le sel qu'elle contient s'y cristallise en belles colonnes carrées, dont les extrémités sont à facettes...

« Je pouvais donc conclure que le sel de la soude a beaucoup d'analogie avec le borax, puisqu'ils ont tous les deux une terre semblable à la terre du sel marin (soude), mais qu'il manque au sel de soude pour être parfaitement semblable au borax, la terre vitrifiable qui est dans ce dernier (acide borique). »

En 1741, Pott donna une *Dissertation sur le borax* qui n'avança guère la solution du problème. Il considère le sel sédatif comme un sel neutre, composé de quelques molécules de vitriol et de borax.

Baron, en 1745 et 1748, décomposa le borax au moyen des acides végétaux, et obtint ainsi l'acide borique ; en outre, il recomposa le borax en réunissant cet

acide avec de la soude. Il démontra donc par cette synthèse la véritable composition du borax. « M. Baron, de l'Académie des sciences, et médecin de la Faculté de Paris, dit Macquer, a prouvé, par un grand nombre d'expériences, qu'on pouvait retirer le sel sédatif du borax en se servant des acides végétaux, ce qu'on n'avait pu faire avant lui. Le Mémoire de M. Baron tend à démontrer aussi que le sel sédatif n'est pas une combinaison d'une matière alcaline avec l'acide qu'on emploie pour le retirer, mais qu'il existe tout formé dans le borax dont il est un des principes ou parties constituantes ; que les acides qu'on emploie pour l'extraire, ne servent qu'à le dégager de l'alcali avec lequel il est uni ; que cet alcali est absolument semblable à celui du sel marin ; que le sel sédatif peut se réunir avec son alcali et reformer du borax : ce qui semble prouver complètement que le borax n'est autre chose qu'un composé de sel sédatif et d'alcali du sel marin. »

En 1777, Hœfer composa de toutes pièces du borax artificiel, en combinant l'acide borique des lacs de Toscane avec la soude, et prouva ainsi l'erreur de ceux qui pensaient encore, même après les travaux de Geoffroy et de Baron, que l'acide borique était formé par les acides qu'on employait pour l'extraire.

« Les Vénitiens, dit Fourcroy, à raison de leur commerce si brillant autrefois dans tout le Levant, ont les premiers reçu et les premiers purifié et raffiné le borax. Depuis un grand nombre d'années, cet art est passé en Hollande, et exercé presque exclusivement dans des ateliers particuliers à Amsterdam et dans plusieurs autres villes de cette République. Quoiqu'on n'ait pas décrit exactement le procédé, on sait, surtout d'après quelques détails communiqués par le citoyen Valmont-Bomare, qui a visité lui-même un de ces ateliers, ~~que de 100~~ parties de borax brut on en retire 80 de purifié ; qu'il faut multiplier les lessives d'eau bouillante pour extraire complètement tout le sel ; qu'on en obtient de huit à douze cristallisations successives un peu différentes par la grosseur, la couleur, la transparence et la forme ; qu'on en sépare, avant de le lessiver, les corps étrangers ; qu'on fait macérer la masse saline pendant quelques jours dans l'eau chaude pour la disposer à la dissolution et à la cristallisation ; qu'on verse chaque dissolution sur un tamis formé de fils de laiton très fins, placé sur une chausse de laine que cette solution traverse ; que les premières sont rougeâtres et colorées, les dernières sans couleur et plus faibles ; que tous les instruments employés dans le raffinage sont de plomb ou recouverts de plomb ; que la lessive chaude évaporée et cuite convenablement étant versée dans un grand creuset de ce métal, entouré de paille et bien couvert pour opérer une séparation exacte des matières impures et un refroidissement graduel et lent, fournit des cristaux purs dont le dépôt dure environ vingt jours. Cet observateur ajoute cependant, quoiqu'il paraisse ne pas y croire, qu'on lui a caché une dernière condition essentielle qui devait être la base du secret du procédé; et il se demande [illegible] n'est pas de l'eau de chaux, quoiqu'il pense que cela n'est pas nécessaire [illegible]ffinage du borax.

[illegible]st certain qu'on peut obtenir du borax pur et raffiné par la simple dissotration et cristallisation à l'aide de l'eau qui dissout toute la portion de [illegible]rée et cristallisée. Mais il ne l'est pas moins que ce seul procédé ne

fournirait pas les $\frac{4}{5}$ de borax pur, et ne pourrait pas séparer la portion de borax empâté dans la matière grasse dont il a été parlé. Cette matière grasse singulière a été reconnue par le citoyen Vauquelin pour un véritable savon à base de soude; et il n'est pas douteux qu'en le traitant avec de la chaux ou peut-être même simplement avec de l'eau de puits de Paris qui contient du sulfate de chaux, on doit en décomposer le savon alcalin qu'elle contient ; précipiter la substance huileuse en savon calcaire insoluble et siccatif, reporter ainsi la soude séparée sur le borax qui se purifie par là, et obtenir ensuite plus facilement ce sel raffiné par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur tirée à clair de dessus le savon calcaire déposé au fond. »

On raffinait aussi le borax à Paris, car Geoffroy nous indique que de son temps il existait une de ces raffineries dans le faubourg Saint-Antoine.

En 1818, on commença en France à fabriquer le borax avec l'acide borique de Toscane.

En 1875, Robbotom découvrit dans la Sierra-Nevada et en Californie un gisement de borate de soude accompagné de borate de chaux et de sulfate de soude, qui est employé aujourd'hui à la préparation du borax. La terre contenant le borax est transportée par des ouvriers chinois dans des chaudières en tôle, où elle est chauffée pendant six heures. La solution concentrée est ensuite versée dans des vases en tôle dont les parois se recouvrent bientôt d'une couche cristalline. La matière ainsi obtenue est expédiée à San-Francisco, et de là à Liverpool ; elle renferme 99,75 de borate de soude. Elle est employée en Angleterre sans raffinage préalable dans différentes branches d'industrie. La découverte de ces mines a eu pour résultat une baisse importante dans le prix du borax et la cessation du monopole qu'avaient jusqu'ici les produits de la Toscane.

Phosphate de soude. — Ce sel, le premier connu de tous les phosphates, existe tout formé dans l'urine. Il a été pendant longtemps un objet de recherches et de travaux pour les chimistes avant qu'on ait pu déterminer sa véritable nature. Hellot, après en avoir reconnu la présence dans l'urine, le décrivit, en 1737, comme un sel particulier. Haupt en fit mention, en 1740, sous le nom de *sal mirabile perlatum*, sel admirablement perlé. Il lui donna ce nom à cause de la couleur grise opaque, analogue à celle des perles, qu'il prend lors de la fusion au chalumeau. Margraff l'examina, en 1745, et trouva que, traité avec le charbon, il ne donnait pas de phosphore comme le font les autres sels d'urine ; mais il s'assura qu'il contenait de l'acide phosphorique.

Rouelle le jeune l'analysa, en 1776, et conclut de ses expériences, que la soude était un de ses principes constituants. En 1778, Proust, qui ne put parvenir à en retirer le phosphore, pensa que l'acide de ce sel était analogue à l'acide borique Bergman regarda ce sel comme un acide *sui generis*, et le désigna sous le nom d'*acide perlé*. Morveau le nomma ensuite *acide ourétique*.

Klaproth, Westrumb et Schéele prouvèrent ensuite que ce sel est constitué par l'acide phosphorique et la soude.

Un chimiste anglais, Pearson, ayant introduit l'usage de ce sel en médecine, on le prépara en grand ; ses propriétés furent alors étudiées par Pelletier et Vauquelin.

« Les acides sulfuriques, nitrique et muriatique, dit Fourcroy, décomposent le phosphate de soude, mais jamais complètement, et le font passer à l'état de phosphate acide de soude. Aussi l'acide phosphorique lui-même y adhère-t-il assez fortement Par acidulation, il devient plus dissoluble, plus difficile à faire cristalliser ; il se prend facilement en masse composée de petits filets mous, ductiles et brillants, qui imitent assez l'acide boracique. C'est dans cet état que M. Proust l'a pris pour une substance particulière et nouvelle ; que Haupt l'avait nommé *sel perlé*, et que Bergman l'avait regardé comme un acide nouveau qu'il désignait sous le même nom que Haupt, tandis que Guyton, pour exprimer son origine qu'on croyait alors exclusive dans l'urine, l'avait nommé acide *ourétique*. »

Graham, en 1835, dans ses recherches *sur l'isomérie de l'acide phosphorique*, constata l'existence d'un deuxième phosphate de soude, le phosphate basique de soude. « Si l'on ajoute de la soude caustique à du phosphate de soude ordinaire, dit Gay-Lussac en rendant compte des travaux de Graham à ce sujet, et qu'on évapore, on obtient un sel jusqu'alors inconnu, composé de 1 atome d'acide et de 3 atomes de soude ; il est clair que, dans ce cas, 1 atome d'eau du sel ordinaire a été éliminé et remplacé par 1 atome de soude. La formule de ce sel est $3\,NaO + PhO^5$. »

En chauffant au rouge le phosphate neutre de soude $(NaO)^2HO.PhO^5$, Graham obtint un nouveau phosphate de soude, résultant de la perte d'un équivalent d'eau basique, $(NaO)^2.PhO^5$, auquel il donna le nom de pyrophosphate de soude. En outre, en soumettant à la calcination le phosphate acide de soude $NaO(HO)^2PhO^5$, qui perd alors ses 2 équivalents d'eau basique, Graham obtint le métaphosphate de soude.

Arséniate de soude. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par Schéele en 1775. « La soude saturée d'acide arsénical, dit-il, donne des cristaux qui ressemblent aux précédents (bi-arséniate de potasse) ; mais ils ne changent pas le tournesol et verdissent le sirop de violettes. »

Tartrate double de soude et de potasse (*sel de Seignette*). — Ce sel a été préparé, pour la première fois, en 1672, par Seignette, apothicaire à la Rochelle ; il le recommanda comme purgatif dans un petit traité qu'il publia à ce sujet. Bientôt après, Lemery en ayant adopté l'usage dans la pratique à Paris, il devint un remède à la mode et fit la fortune de celui qui l'avait découvert.

« M. Seignette, dit Lemery, a mis en usage un sel polychreste qui paraît d'abord être semblable à celui que j'ai décrit (sulfate de potasse) ; mais lorsqu'on l'a examiné, on reconnaît une notable différence, tant dans les cristallisations et lorsqu'on en jette dans le feu, que dans les effets : car au lieu que six drachmes de celui-ci étant prises causent des tranchées en picotant les membranes de l'estomac, celui de M. Seignette en même quantité, purge fort bénignement sans aucune tranchée, comme il est dit dans un petit traité qu'il a fait touchant les usages de ce polychreste, et c'est ce que j'ai reconnu aussi après en avoir fait user à beaucoup de personnes. La composition de ce sel n'est sue que de lui, qui l'ayant assez mis en réputation dans les principales villes de France, m'en a laissé pour distribuer, et pour m'en servir à Paris. Plusieurs personnes ont

tâché de contrefaire ce sel, mais elles n'y ont pas réussi. M. Seignette son fils, médecin de son Altesse Royale monseigneur le duc d'Orléans, qui demeure présentement à la Rochelle, continue d'en préparer et de m'en envoyer. »

La préparation du sel de Seignette resta secrète jusqu'en 1731; mais à cette époque, Boulduc et Geoffroy en découvrirent la composition.

Dans l'*Histoire de l'Académie des Sciences*, année 1731, on lit le passage suivant:

« M. Seignette, médecin de la Rochelle, inventeur du sel qui porte son nom, a eu le plaisir pendant sa vie que tous les chimistes n'ayent fait que des efforts inutiles pour découvrir son secret, et il l'a laissé intact, pour ainsi dire, à ses enfants qui en ont joui. Mais les habiles chimistes se piquent de ce qu'un secret fameux leur échappe. On verra dans le mémoire de M. Boulduc les peines qu'il s'en est données, il a quelquefois désespéré, ensuite repris courage, et enfin il a trouvé que le sel de Seignette était de la crème de tartre rendue soluble par l'alcali de la soude. Dans ce composé la crème de tartre était assez reconnaissable, mais c'était cette soude qui se dérobait le plus obstinément, et qu'on ne s'avisait point de soupçonner.

« Le même jour que M. Boulduc apporta sa découverte à l'Académie, M. Geoffroy déclara qu'il l'avait faite aussi, et le vérifia par les faits qu'il montra le jour même. Les deux chimistes, quoiqu'amis, ne s'étaient rien communiqué de leurs vues. Le mot de l'énigme était d'autant plus sûrement trouvé qu'il l'était par eux deux, et ce fut un effet agréable du hasard, qu'il le fût précisément en même temps. »

« La première épreuve que j'en ai faite, dit Boulduc dans son Mémoire, a été d'en mettre sur le charbon allumé; je l'y ai vu se fondre, bouillonner, donner de la fumée, et ensuite laisser une matière noire et charbonneuse : de tous ces effets, celui qui m'a arrêté le plus a été l'odeur qu'avait la fumée qui s'en exhalait, à laquelle les gens du métier ne pouvaient se méprendre : c'était celle du tartre ou de la crème de tartre, qui est une même chose : je ne m'arrêtai point ni à la fonte, ni au bouillonnement de ce sel sur le charbon, parce que ce sont des propriétés communes à plusieurs sels, mais je goûtai le charbon resté après toute la fumée exhalée, et sur la langue je trouvai qu'il faisait, à quelque chose près, l'impression que font nos sels fixés et lixiviels.

« Ces deux propriétés, savoir l'odeur du tartre brûlé et le goût lixiviel, jointes à la facilité que ce sel a de se fondre dans l'eau froide, me firent d'abord penser, que ce pouvait être quelque chose d'approchant du tartre soluble; mais je ne m'en tins pas à cette épreuve, qui me parut trop superficielle, et je passai à la distillation. Deux onces de ce sel poussé au feu par la cornue rendirent une liqueur assez claire et une huile noire qui nageait dessus. L'une et l'autre examinées, la liqueur était l'esprit de tartre, et l'huile noire était encore celle qu'on appelle empyreumatique ou fétide du même tartre. Je fis ensuite une pareille distillation de deux onces de tartre soluble, et le produit fut le même que de la distillation précédente.

« Jusqu'ici je me trouvai avoir tout lieu de penser que le sel de Seignette et le tartre soluble n'étaient qu'une même chose; mais quelques circonstances me jetèrent de nouveau dans le doute de leur différence...

« En mon particulier je serais resté dans cette incertitude, peut-être toute ma vie, si M. Grosse, mon ami, ne m'avait un jour ouvert les yeux, en me faisant part de ce qu'il avait observé en travaillant sur la soude ; il me fit voir un sel, qui se séparait, ou se déposait peu à peu de la solution de cette matière, et qui, quoiqu'il fût figuré comme un sel de Glauber, ne laissa pas de fermenter avec tous les acides, avec les minéraux en particulier très vivement, et avec les acides végétaux plus lentement, comme avec le jus de citron, le vinaigre et d'autres; mais le plus faiblement avec la crème de tartre ; cependant quelque lente que fût cette dissolution avec la crème, à froid s'entend, elle ne laissait pas d'être parfaite au bout de quelque temps ; et M. Grosse ajouta, que ce mélange méritait d'être examiné par l'évaporation et la cristallisation...

« Pour faire le sel en question, on prend la soude d'Alicante la plus calcinée, la plus dure et la plus blanche, que l'on met en poudre : on en fait une forte lessive en la faisant bouillir dans l'eau, on filtre cette lessive qui est très limpide.

« On a séparément de la crème de tartre en poudre, sur laquelle on verse de cette lessive, après l'avoir chauffée ; ce mélange excite une fermentation qui dure fort longtemps, et qui, même après avoir cessé quelquefois, se renouvelle à plusieurs reprises ; c'est dans le temps de cette fermentation que la crème de tartre se dissout : après quoi il se fait une précipitation assez abondante d'une terre grise, spongieuse et légère, que l'on sépare de la liqueur par le filtre : on fait ensuite évaporer ce mélange à lente chaleur jusqu'à un tiers ou environ de sa diminution, puis on le laisse en repos dans des terrines ; et au bout de quelques jours on trouve des cristaux transparents comme le cristal, et qui sont figurés, lorsqu'ils sont libres et non appuyés sur les vaisseaux, comme des cylindres ou colonnes, qui dans leurs longueurs ont plusieurs faces plates, dont j'ai compté au-delà de neuf, mais communément elles ne se trouvent pas en grand nombre. »

Le sel qui se déposa ainsi fut reconnu par Boulduc comme étant du véritable sel de Seignette.

LITHIUM.

La lithine a été découverte, en 1817, par Arfwedson, chimiste suédois. Cette découverte fut annoncée par Berzélius dans une lettre adressée de Stockholm à Berthollet, et datée du 9 février 1818.

« Je vous dois bien des remerciements pour votre obligeante lettre du 21 juillet dernier, écrit Berzélius. J'ai tardé à y répondre pour avoir à vous communiquer quelques résultats des recherches faites en Suède dans notre science favorite. Pour cette fois, j'en ai de bien intéressants à vous mander ; c'est la découverte d'une substance métallique dont l'oxyde est un nouvel alcali fixe, et celle d'une autre substance métallique acidifiable et plus analogue au soufre qu'à tout autre corps (sélénium).

« Le nouvel alcali a été découvert par M. Arfwedson, jeune chimiste très habile, qui, depuis un an, travaille dans mon laboratoire. Il a trouvé cet alcali dans une pierre déjà découverte par M. d'Andrada, dans la mine d'Uto, et nommée par lui *pétalite*. Cette pierre consiste, en négligeant les fractions, en 80 p. 100 de silice, 17 p. 100 d'alumine, et 3 p. 100 du nouvel alcali. Pour en retirer ce dernier, on se sert de la méthode ordinaire de calciner la pierre en poudre avec du carbonate de baryte, et d'en séparer toutes les terres. Voici les principaux caractères de cet alcali : 1° la plupart de ses combinaisons avec les acides sont très fusibles ; le sulfate et le muriate se liquéfient longtemps avant d'être portés à une chaleur rouge. Le carbonate entre en fusion lorsqu'il commence à devenir rouge, et, dans cet état, il attaque le platine presqu'aussi fortement qu'un nitrate d'un autre alcali. Le sulfate se cristallise assez aisément, et les cristaux ne contiennent point d'eau de combinaison. Leur dissolution ne se précipite point par le muriate de platine ni par l'acide tartrique. Le muriate est extrêmement déliquescent, et surpasse en cette qualité peut-être même le muriate de chaux. Le nitrate cristallise en rhomboïdes ; mais il attire vivement l'humidité. Le carbonate est difficilement soluble dans l'eau ; par l'évaporation, on l'obtient cristallisé en prismes, mais ordinairement très petits. Cet alcali a une plus grande capacité de saturer les acides que les autres alcalis fixes, et surpasse même la magnésie. C'est par cette circonstance qu'il a été découvert ; car le sel à base d'alcali obtenu par l'analyse surpassa beaucoup en poids ce qu'il aurait dû peser si la base en avait été de la soude ou de la potasse. Il était bien naturel de conclure qu'un sel à base d'alcali, qui n'est point précipité par l'acide tartrique, doit contenir de la soude. C'est ce que fit d'abord M. Arfwedson ; mais ayant répété l'analyse de la pétalite trois fois avec entièrement les mêmes résultats, il crut en devoir examiner de plus près chaque partie constituante ; et c'est par la suite d'un tel examen qu'il s'aperçut que la substance alcaline avait des propriétés différentes des autres alcalis. Nous avons donné à cet alcali le nom de *Lithion*, pour rappeler qu'il a été découvert dans le règne minéral, tandis que les deux autres l'ont été dans le règne végétal. Ce nom est conforme à la nomenclature des langues suédoise et allemande, où l'on dit kali et natron, au lieu de potasse et de soude. Je suppose qu'en France on le nommera *Lithine*. »

Dans un mémoire paru à Stockholm en 1818, Arfwedson rend compte de sa découverte dans les termes suivants ;

« *Analyse de la pétalite*. — 2 gr. de pétalite en poudre ayant été rougis dans un creuset de platine, n'avaient perdu de leur poids que 5 milligr. ; ce qui est sans doute dû à de l'humidité.

« *a*. On exposa 2 gr. de la pierre bien pulvérisée et mêlée avec trois fois autant de sous-carbonate de potasse sec, à un feu très fort, pendant une heure ; la masse était fondue et parfaitement blanche. Dissoute dans de l'acide muriatique, évaporée à sec et mouillée de nouveau avec de l'eau contenant un peu du même acide, il resta de la silice, qui, étant séparée sur le filtre, puis lavée et séchée au feu, pesa 1,564 gr.

« *b*. Après avoir neutralisé la liqueur acide avec de l'ammoniaque caustique,

j'y versai d'abord quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque. Il se forma un petit précipité probablement d'oxalate de chaux, mais en trop petite quantité pour être recueilli et pesé. Je précipitai alors la solution entièrement avec du carbonate d'ammoniaque. Le sédiment blanc et volumineux, pris sur le filtre, puis bien lavé avec de l'eau bouillante et séché au feu, pesa 0 gr. 356 et n'avait point changé de couleur.

« Cette substance, combinée avec du sulfate de potasse, fournit par l'évaporation de l'alun ordinaire, et le liquide donna avec de la potasse pure un précipité qui se dissolvait entièrement par un excès du même alcali. Ce n'était par conséquent que de l'alumine.

« Enfin, je fis bouillir les différents liquides qui me restaient ; mais ni par ce moyen ni avec les réactifs ordinaires, je n'en pus tirer aucune autre substance.

« Voici donc le résultat de l'analyse :

Silice.	1,564	78,2
Alumine.	0,356	17,8
Chaux.	Traces	» »
Perte.	0,080	4,0
	2,000	100,0

« Une perte si considérable ne pouvait pas avoir lieu dans une analyse aussi simple que celle-ci, sans qu'il y eût dans le minéral une substance soluble dans l'eau, et qui, par conséquent, m'était échappée. C'est pourquoi il a fallu répéter l'analyse d'une autre manière.

« *a*. 2 gr. de pétalite en poudre très fine furent calcinés, pendant une heure et demie, dans un creuset de platine, avec 8 gr. de carbonate de baryte bien pur. Le produit fut une masse blanche et assez compacte, mais non pas fondue.

« En la traitant avec de l'acide muriatique faible en petit excès, pour m'assurer que toute la baryte serait dissoute, j'obtins de la silice, qui, bien lavée et séchée au feu, pesa 1 gr. 607.

« *b*. Dans le liquide d'où la silice avait été séparée et qui contenait le muriate de baryte, je versai de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité. Le sulfate de baryte étant mis sur le filtre et bien lavé avec de l'eau bouillante, la solution fut entièrement saturée avec du carbonate d'ammoniaque : ce qui me donna 0 gr. 332 d'alumine parfaitement pure.

« *c*. Tous les liquides restant étant évaporés à sec, j'en fis chasser par la chaleur les sels volatils, c'est-à-dire le sulfate et le muriate d'ammoniaque, et j'obtins un résidu salin qui se dissolvit dans l'eau, en ne laissant qu'un peu de sulfate de chaux non dissous.

« Ce sel était naturellement un sulfate, puisque l'acide sulfurique avait été ajouté en excès, en décomposant le muriate de baryte ; mais comme il m'était aussi nécessaire de connaître sa composition, il fallait l'avoir à l'état neutre et ne renfermant point d'acide muriatique. J'y ajoutai donc une suffisante portion de sulfate d'ammoniaque : la solution fut évaporée à sec, et la masse chauffée. Le sulfate neutre pesait 0 gr. 358, et l'analyse m'avait donné :

Silice	1,607	80,35
Alumine	0,332	16,60
Sulfate	0,358	17,90

« Mais il s'agissait encore de connaître la base de ce sel. Sa solution ne fut point précipitée ni par l'acide tartrique en excès, ni par le muriate de platine. Il n'y avait par conséquent point de potasse. Je mêlai une autre partie d'une solution du même sel avec quelques gouttes de potasse pure, mais sans qu'elle en fût troublée. Ainsi, il n'y avait point non plus de magnésie. Ce devait donc être un sel à base de soude. Je calculai la quantité de soude qui devait s'y trouver; mais il en résulta toujours un excès d'environ 5 p. 100 de la pierre analysée. Alors, comme il me parut probable que les diverses substances n'étaient pas bien lavées, ou que l'analyse d'ailleurs n'était pas faite avec assez d'exactitude, je la répétai encore deux fois avec tous les soins possibles, mais toujours avec des résultats fort peu différents. J'obtins :

La première fois		La deuxième fois	
Silice	78,45	Silice	79,85
Alumine	17,20	Alumine	17,30
Sulfate	19,50	Sulfate	17,75

« Enfin, après avoir étudié de plus près le sulfate en question, je trouvai bientôt qu'il contenait un alcali fixe particulier, dont la nature n'était pas encore connue.

« M. Berzélius proposa de lui donner le nom de *lithion* (du mot grec λιθειος, *lapidens*), parce que cet alcali fut d'abord trouvé dans le règne minéral.

« Le nouvel alcali se laisse obtenir du sulfate dont je viens de parler, de la manière suivante. On mêle la solution du sulfate dans l'eau avec autant d'acétate de baryte qu'il en faut pour précipiter tout l'acide sulfurique. On en sépare le sulfate de baryte et on laisse évaporer la solution à sec, d'où il résulte une masse qui a de la ressemblance avec la gomme ; on la chauffe à rouge dans un creuset de platine : l'acide acétique est décomposé, et on obtient un carbonate d'alcali fondu, mêlé de petites quantités de carbonate de baryte, de chaux et d'un peu de charbon. On réduit la masse en poudre, on la fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que la solution ne donne plus de réaction d'alcali ; les substances étrangères sont séparées par filtration, et on laisse le liquide évaporer lentement. L'alcali se dépose alors en forme d'une croûte composée de très petits cristaux prismatiques. »

Arfwedson étudia ensuite les principaux sels de lithine, et constata la présence de ce nouvel alcali dans le *triphane* et le *lépidolithe*.

Pendant qu'Arfwedson achevait ses expériences, Vauquelin recevait un échantillon de *pétalite* et constatait à l'analyse qu'en négligeant les alcalis, on trouvait une perte de 7 centièmes. « Il y a un mois, dit-il, M. Gillet-Laumont, notre confrère, me remit 10 gr. d'une pierre trouvée à Uto en Suède, et nommée *pétalite*, pour que je la soumisse à l'analyse.

« J'en traitai d'abord 5 gr. par la potasse, et j'obtins par ce moyen 78 parties

de silice et 13 d'alumine, plus une trace de chaux et d'oxyde de fer ; mais j'éprouvai un déficit de 7 centièmes.

« Comme je n'avais rien perdu, je soupçonnai que le minéral pouvait contenir quelque acide, tels que de l'acide fluorique ou phosphorique, qui se rencontrent assez souvent dans les pierres ; en conséquence j'en traitai 2 gr. des 5 qui me restaient par la méthode de M. Berzélius ; mais je n'aperçus aucun vestige d'acide.

« Il ne me restait plus qu'à y rechercher la présence des alcalis : j'examinai alors la pétalite par le moyen du nitrate de baryte, et j'obtins en effet, par la suite des manipulations que ce mode exige, une matière alcaline, mais dont la quantité qui ne s'élevait pas à 2 grains, ne me permit pas d'en reconnaître la nature ; cependant comme elle me parut avoir plus de rapport avec la potasse qu'avec tout autre alcali, j'écrivis à M. Gillet-Laumont que je croyais que la pétalite contenait de la potasse.

« Quelques jours après, M. Gillet-Laumont reçut de M. Sudenstierna, son correspondant en Suède, la nouvelle que M. Alfwedson avait trouvé dans la pétalite un alcali nouveau auquel M. Berzélius avait donné le nom de *lithion*, parce qu'il a été trouvé dans le règne minéral. Sans donner le procédé que M. Arfwedson a mis en pratique pour extraire cet alcali, M. Sudenstierna rapporte quelques-unes de ses propriétés...

« D'après cette nouvelle, M. Gillet me remit 10 nouveaux grammes de pétalite, en m'invitant à en extraire l'alcali et à en constater les qualités annoncées par M. Arfwedson ; ce que je fis avec empressement. »

Vauquelin isola cette fois la lithine et confirma les principaux résultats annoncés par Arfwedson.

Peu de temps après, Berzélius, en analysant la rubellite de Sibérie, y trouva à la fois de la lithine et de la soude.

Depuis, grâce à l'analyse spectrale, on a reconnu que cet alcali est presque aussi répandu que la soude.

Arfwedson, ayant constaté l'analogie que présentent les sels de lithine avec ceux de la potasse et de la soude, essaya de décomposer la lithine par la pile, et d'isoler le lithium comme Davy l'avait fait, dix ans auparavant, pour les deux autres alcalis. Mais les piles employées par le chimiste suédois n'ayant pas une puissance suffisante, les essais ne donnèrent aucun résultat.

Gmelin tenta ensuite la même décomposition, mais sans plus de succès.

En 1828, Kralowanski essaya de réduire la lithine par le charbon, le fer ou le potassium ; les expériences n'aboutirent à aucun résultat.

Brandes, à l'aide d'une pile puissante, parvint enfin à décomposer la lithine et obtint quelques globules d'un métal blanc qui s'enflammaient à l'air. Cette expérience, répétée par Davy, lui donna une petite quantité de lithium.

Mais dans tous ces essais on n'obtenait qu'une quantité excessivement petite de métal.

Bunsen et Matthiessen, en 1855, réussirent à isoler le lithium en décomposant le chlorure fondu par la pile. On chauffe le chlorure de lithium dans un creuset de porcelaine à parois épaisses, et l'on y fait arriver le courant d'une

pile de 4 à 6 éléments de Bunsen. Le pôle positif est une pointe de charbon de cornue, et le pôle négatif un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter. Au bout de quelques secondes, un globule de métal vient se fixer au fil de fer, au-dessous de la surface du chlorure fondu, et atteint, après quelques minutes, la grosseur d'un pois. On retire ce globule à l'aide d'une spatule en fer et on le plonge dans l'huile de naphte.

M. Troost, en 1856, a publié un travail important sur les sels de lithine. Pour préparer le lithium, il employa la méthode de Bunsen et Matthiessen en la modifiant légèrement. Le pôle positif de la pile est entouré d'un cylindre protecteur qui empêche les pertes de chlorure de lithium ; en effet, sans cette précaution, celui-ci est projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent.

CHAPITRE III

LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LE MAGNÉSIUM, AVEC LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS.

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

BARYUM.

On connaissait depuis longtemps un minéral que l'on désignait sous le nom de *spath pesant*, mais on le croyait composé d'acide sulfurique et de chaux. Margraff et Monet, cependant, en examinant la terre que l'on retire de ce minéral, avaient déjà signalé quelques différences entre elle et la chaux.

Schéele, en 1774, dans son *Traité de la manganèse et de ses propriétés*, constata que le bioxyde de manganèse est généralement « mêlé de quelques espèces de terres, qui, cependant n'en sont pas essentiellement parties constituantes :

« 1° Un peu d'ocre martiale ;

2° Un peu de terre quartzeuse insoluble ;

3° Une portion de terre calcaire.

4° Un peu d'une terre nouvelle inconnue, qui était mêlée avec la terre quartzeuse, et qui neutralise les acides ; elle s'unit à l'acide vitriolique, forme avec lui un sel neutre insoluble dans l'eau. »

Cette terre nouvelle, découverte par Schéele dans le bioxyde de manganèse, est la baryte.

Gahn, chimiste suédois, en 1775, analysa le spath pesant, et reconnut qu'il est formé par la combinaison de l'acide sulfurique avec la nouvelle terre signalée l'année précédente par Schéele. « La terre du spath pesant n'est point une terre calcaire, dit Schéele en 1775, mais cette terre particulière sur laquelle j'ai fait les expériences rapportées dans mon mémoire sur la manganèse. M. Gahn m'a écrit depuis, qu'il avait trouvé que cette espèce de terre était partie constituante du spath pesant ; ce qui m'a fourni l'occasion d'en obtenir en plus grande quantité, et de la soumettre à divers essais. »

En 1779, Schéele publia sa *dissertation sur la terre pesante*, dans laquelle il montra que cette terre est complètement différente de la chaux. Pour extraire

tte terre du spath pesant, il calcina, dans un creuset, un mélange pâteux ; ce spath, de poussière de charbon et de miel, et attaqua la masse hépatique ulfure de baryum) par l'acide muriatique.

Il obtint ainsi une dissolution (chlorure de baryum) qu'il précipita par une soluon de carbonate de potasse; la nouvelle terre se précipita à l'état de carbonate.

Les expériences de Schéele furent confirmées par Bergman, qui donna à cette :rre le nom de *terre pesante*. Morveau l'appela *barote*, et Kirwan *baryte*, dénomiation qu'adopta Bergman.

En 1793, le Dr Hope publia ses expériences sur la baryte ; en 1797, Pelletier, ourcroy et Vauquelin firent connaître les différences caractéristiques de la baryte et de la strontiane.

Le Dr Hope a proposé un procédé pour obtenir la baryte, qui consiste à décomposer le spath pesant en le chauffant fortement avec de la poussière de charbon, et à traiter le résidu par l'eau, afin d'en séparer tout ce qui est soluble. En joutant ensuite au liquide filtré une dissolution de carbonate de soude, il se précipite une poudre blanche, qu'on lave avec soin, qu'on façonne en boules avec du charbon, et qu'on chauffe fortement dans un creuset. On traite alors le résidu par l'eau bouillante ; une partie de la baryte se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement de la liqueur.

Le procédé indiqué par Vauquelin pour préparer la baryte est le suivant : On mêle le spath pesant réduit en poudre fine avec le huitième de son poids de poussière de charbon. On chauffe au rouge ce mélange, pendant quelques heures; on obtient ainsi du sulfure de baryum qu'on dissout dans l'eau et qu'on traite ensuite par l'acide nitrique. On filtre la liqueur, on l'évapore lentement jusqu'à cristallisation. L'azotate de baryte ainsi obtenu est décomposé par la chaleur; la baryte reste à l'état de pureté.

La baryte fut considérée, jusqu'en 1808, comme un corps simple ; cependant nous avons vu que Lavoisier la regardait comme un oxyde.

Davy, après avoir isolé le potassium et le sodium, fut conduit, par analogie, à chercher la décomposition des terres alcalines (baryte, strontiane et chaux), à l'aide de l'électricité.

« La baryte, la strontiane et la chaux, légèrement mouillées, dit Davy dans ses *Recherches électro-chimiques sur la décomposition des terres* lues à la Société Royale de Londres le 30 juin 1808, furent électrisées avec des fils de fer, sous le naphte, par la même méthode et le même pouvoir que j'avais employés pour décomposer les alcalis fixes. Dans ces opérations, il se dégagea un gaz abondant, qui était inflammable ; et les terres, en contact ici avec le fil négatif, prirent une couleur sombre, et montrèrent quelques points, ayant un lustre métallique, qui blanchirent graduellement par l'exposition à l'air ; ces points devenaient également blancs, lorsqu'on les plongeait sous l'eau ; en les examinant avec une loupe, on voyait une poudre verdâtre s'en séparer, tandis que de petites globules de gaz se dégageaient.

« Il était présumable que, dans ces expériences, les terres avaient été décomposées ; et que leurs bases s'étaient combinées avec le fer, en formant avec lui un alliage décomposable par l'oxygène de l'air ou de l'eau ; mais la confusion

de cet effet et les circonstances compliquées qui l'accompagnèrent me portèrent à me faire un autre plan d'opérations.

« La forte attraction du potassium me suggéra d'essayer si ce corps ne pourrait pas détacher l'oxygène des terres, de la même manière que le charbon décompose les oxydes métalliques ordinaires.

« J'ai chauffé le potassium en contact avec la chaux pure et sèche, la baryte, la strontiane et la magnésie, dans des tubes de verre blanc; mais comme je ne pouvais employer que de petites quantités, et que la chaleur ne pouvait être portée jusqu'à l'ignition sans fondre le verre, je n'ai point obtenu de bons résultats par ce moyen. Le potassium a paru agir sur la terre et sur le verre, et il se forma une matière de couleur brune foncée, qui dégageait du gaz de l'eau; mais je ne pus avoir des globules métalliques distincts : par ces circonstances et d'autres semblables, il me paraît probable que, quoique le potassium puisse partiellement désoxyder les terres, néanmoins son affinité pour l'oxygène, du moins à la température que j'ai employée, n'est point suffisante pour effectuer leur décomposition.

« J'ai fait des mélanges de potasse sèche en excès, avec de la baryte sèche, de la chaux, de la strontiane et de la magnésie, et ces matières fondues ensemble, furent soumises à l'action d'une batterie voltaïque de la même manière, employée pour me procurer les métaux alcalins. Mon espérance était que le potassium et les métaux des terres se désoxyderaient en même temps, et formeraient ensemble la combinaison d'un alliage.

« Par cette façon de procéder, les résultats furent mieux prononcés que par la précédente : les substances métalliques paraissaient moins fusibles que le potassium, qui brûlait un instant après avoir été formé, et donnait par sa combinaison un mélange de potasse et de la terre employée; j'ai tâché de les produire sous le naphte, mais sans beaucoup de succès. Pour obtenir en entier le résultat dont je viens de parler, il fallut charger la batterie par l'action de l'acide nitrique, que l'état de l'appareil ne me permit pas d'employer souvent; le métal se formait en très petites pellicules que l'on ne pouvait détacher par la fusion, et qui se détruisaient à l'instant, dès qu'elles étaient exposées à l'air.

« J'avais trouvé dans mes recherches sur le potassium, que lorsqu'un mélange de potasse et des oxydes de mercure, d'étain ou de plomb, était électrisé dans la pile voltaïque, la décomposition était très rapide, et que l'on obtenait un amalgame ou un alliage de potassium; l'attraction entre les métaux communs et le potassium accélérant apparemment la séparation de l'oxygène.

« L'idée qu'une semblable sorte d'action pouvait aider la décomposition des terres alcalines, me porta à électriser des mélanges de ces corps avec les oxydes d'étain, de fer, de plomb, d'argent et de mercure; et les opérations furent plus satisfaisantes qu'aucune des autres.

« Un mélange de deux parties de baryte et d'une partie d'oxyde d'argent, très peu mouillé, fut électrisé avec des fils de fer : une effervescence se fit aux deux points de contact, et une petite quantité d'une substance ayant la blancheur de l'argent, se forma au pôle négatif. Lorsque le fil de fer auquel adhérait

cette substance, fut plongé dans de l'eau tenant en dissolution un peu d'alun, il se dégagea un gaz reconnu pour être de l'hydrogène ; et de la pointe du fil descendaient des nuages blancs qui étaient du sulfate de baryte.

« Un mélange de baryte et d'oxyde rouge de mercure, dans la même proportion que ci-dessus, fut électrisé de la même manière. Une petite masse d'amalgame solide adhéra au fil négatif, et cet amalgame contenait évidemment une substance qui, par son exposition à l'air, régénèra de la baryte en absorbant de l'oxygène, et qui dans l'eau, dégagea de l'hydrogène, laissant le mercure pur et produisant une solution de baryte.

« Des mélanges de chaux, de strontiane et de magnésie, avec de l'oxyde rouge de mercure, traités de même, donnèrent de semblables amalgames, desquels les terres alcalines furent régénérées par l'action de l'air ou de l'eau, avec des phénomènes pareils ; mais les quantités des substances métalliques étaient autrement petites ; ce n'était que de simples formations superficielles autour de la pointe du fil, et qui, passé quelques minutes d'électrisation, ne prenaient plus d'accroissement, même lorsque l'opération était continuée pendant plusieurs heures.

« Ces expériences furent faites avant le mois d'avril 1808, époque à laquelle les batteries étaient tellement attaquées par suite de leur emploi continuel, qu'elles ne pouvaient plus former de combinaison efficace. Je suspendis mes recherches pendant quelque temps ; et en mai, je me trouvai en état de les reprendre par le moyen d'un appareil nouveau, et beaucoup plus puissant, construit pour le laboratoire de l'Institution royale, et consistant en cinq cents paires de doubles plaques de six pouces en carré.

« Lorsque je voulais obtenir des amalgames avec cet appareil, les fils de communication étaient en platine, et avaient environ $^1/_{40}$ de pouce de diamètre ; la chaleur produite alors était si forte, qu'elle brûlait à la fois le mercure et la base de l'amalgame au moment de sa formation ; si j'étendais la surface des conducteurs, le pouvoir de l'ignition changeait, et néanmoins l'amalgame se produisait toujours, mais seulement en pellicules minces ; jamais je ne pus obtenir des globules assez gros pour les soumettre à la distillation. Quand les fils communiquants étaient en fer de la même épaisseur dite ci-dessus, le fer acquérait une chaleur rouge, obtenait la préférence sur le mercure pour former une combinaison avec les bases des terres, et il en résultait des alliages métalliques d'une couleur grise foncée, qui agissaient sur l'eau en dégageant de l'hydrogène, et se convertissaient en oxyde de fer et en terre alcaline.

« Tandis que j'étais occupé de ces expériences, au commencement de juin, je reçus une lettre du professeur Berzélius, de Stockholm, par laquelle il m'informait que conjointement avec le Dr Pontin, il avait réussi à décomposer la baryte et la chaux, en les électrolysant négativement en contact avec le mercure, et que de cette manière, il avait obtenu les amalgames des métaux de ces deux terres.

« Je répétai immédiatement ces opérations avec un parfait succès : un globule de mercure, électrisé par le pouvoir de la batterie de cinq cents plaques, faiblement chargée, exerça une action efficace sur la surface de la baryte, un

peu humectée et fixée sur une lame de platine. Le mercure devint progressivement moins fluide, et après quelques minutes, il se couvrit d'une pellicule blanche de baryte; si l'on jetait l'amalgame dans l'eau, de l'hydrogène se dégageait, le mercure demeurait libre, et il se formait une solution de baryte.

« Le résultat avec la chaux fut précisément analogue, comme ces messieurs l'avaient établi.

« On ne pouvait douter que la même méthode ne réussit aussi heureusement avec la strontiane et la magnésie, je me hâtai d'en faire l'expérience.

« Le résultat avec la strontiane fut promptement obtenu ; mais avec la magnésie, je ne pus, dans les premiers essais, me procurer d'amalgame. Néanmoins, en continuant longtemps l'opération et tenant la terre constamment humectée, il se fit à la fin une combinaison de sa base avec le mercure; et cette combinaison reproduisait lentement la magnésie par l'absorption de l'oxygène de l'air, ou par l'action de l'eau. »

En distillant ensuite les amalgames, Davy put recueillir les métaux de ces terres.

« Pour avoir des amalgames en quantités suffisantes pour les distiller, j'ai combiné la méthode que j'avais employée d'abord, avec celle de MM. Berzélius et Pontin.

« Les terres furent légèrement humectées et mêlées avec un tiers d'oxyde rouge de mercure ; le mélange fut placé sur une lame de platine, et on y fit à la partie supérieure une cavité pour recevoir un globule de mercure, du poids de 50 à 60 grains ; le tout fut recouvert d'un peu de naphte ; et enfin, par une communication convenable avec la batterie de cinq cents plaques, l'on rendit positive la lame de platine et négatif le mercure.

« L'on distilla les amalgames obtenus de cette manière, dans des tubes de verre blanc, ou quelquefois dans des tubes de verre commun. Ces tubes étaient pliés dans leur milieu, et leurs extrémités étaient agrandies et soufflées en boules, de telle sorte que l'un des côtés pouvait servir de cornue, et l'autre côté de récipient.

« L'un de ces tubes, après y avoir introduit l'amalgame, fut rempli de naphte, que l'on chassa ensuite par ébullition, à travers le petit orifice réservé au bout qui servait de récipient : on scella hermétiquement cet orifice, lorsque le tube ne contenait plus rien que de la vapeur de naphte et l'amalgame.

« Je trouvai alors que par la distillation de l'amalgame, il était aisé d'en séparer une partie du mercure qui s'élevait dans l'état de pureté ; mais qu'il était très difficile d'obtenir une décomposition complète.

« Pour cela, il fallait presque une chaleur rouge, et à ce degré, les bases des terres agissaient instantanément sur le verre et devenaient oxygénées. Si le tube était large en proportion de la quantité de l'amalgame, la vapeur du naphte fournissait assez d'oxygène pour détruire une partie de la base ; si l'on employait un petit tube, il était facile de chauffer la partie servant de cornue, assez pour en chasser tout le mercure uni à la base, sans trop élever la température de la partie faisant fonction de récipient, et mettre par là le tube en danger de fondre.

« Par suite de ces difficultés, je n'ai eu, d'une multitude d'essais, que très peu de bons résultats, tellement que dans aucun cas, je n'ai pu être absolument certain que quelques petites portions de mercure ne s'étaient pas combinées avec les métaux des terres.

« Dans le meilleur résultat provenant de la distillation de l'amalgame de baryte, le résidu paraissait comme un métal blanc, de la couleur de l'argent. Il était figé à toutes les températures ordinaires, devint fluide à un degré inférieur à la chaleur rouge, et ne s'éleva en vapeur qu'après avoir été chauffé au rouge dans un tube de verre blanc; mais alors il agissait sur le verre avec violence, produisant une masse noire qui semblait contenir de la baryte et la base d'un alcali fixe, au premier degré d'oxydation.

« Lorsque cette matière métallique était exposée à l'air, elle se ternissait promptement, et se convertissait en une poudre blanche, qui était de la baryte. Cette exposition ayant eu lieu dans une petite quantité d'air, l'oxygène se trouva absorbé, et l'azote non altéré; une portion de cette matière était-elle introduite dans l'eau, elle y agissait violemment, gagnant le fond, y introduisant de la baryte, et donnant lieu à un développement d'hydrogène.

« La quantité que j'avais de cette substance était trop petite pour pouvoir examiner avec certitude ses propriétés, soit physiques, soit chimiques. Je dirai seulement qu'elle tombe rapidement dans l'eau, et même dans l'acide sulfurique, quoique entourée de globules d'hydrogène égaux à deux ou trois fois son volume, d'où il paraît probable qu'elle ne doit pas être moins de quatre ou cinq fois aussi pesante que l'eau. Elle s'applatissait d'ailleurs par la pression, mais pour cela, il fallait une force considérable.

« Le métal de la strontiane tombe dans l'acide sulfurique, et montre les mêmes caractères que celui de la baryte, excepté qu'il régénère la strontiane par l'oxydation.

« Je n'ai pas pu examiner le métal de la chaux, ni exposé à l'air, ni sous le naphte. Dans l'opération où j'avais pu le séparer du mercure par distillation, en plus grande quantité, le tube rompit malheureusement tandis qu'il était chaud, et au moment où l'air y entra, le métal, qui avait la couleur et le brillant de l'argent, prit feu instantanément et se convertit en chaux vive en brûlant avec une lumière blanche très intense.

« Le métal de la magnésie parut agir sur le verre, même avant que la totalité du mercure en fût séparée par la distillation. Ayant, dans une expérience, arrêté l'opération avant l'entier dégagement du mercure, il avait une apparence solide, avec la même blancheur et le même brillant que les autres métaux des terres. Il tombe rapidement dans l'eau, quoiqu'entouré par des globules de gaz, reproduit la magnésie, et change promptement à l'air, s'y couvrant d'une croûte blanche, et tombant en poudre fine, que j'ai reconnue être de la magnésie.

« Dans plusieurs cas où les amalgames des métaux des terres contenaient seulement une petite quantité de mercure, je les exposai à l'air sur une balance délicate, et toujours je trouvai que pendant la conversion du métal en terre il y avait une augmentation considérable de poids.

« J'ai cherché, mais sans succès, à déterminer les proportions d'oxygène et de base dans la baryte et la strontiane, en chauffant leurs amalgames dans des tubes remplis d'oxygène. J'ai eu cependant la satisfaction de voir que lorsque les métaux des terres sont brûlés dans une petite quantité d'air, ils absorbent de l'oxygène, gagnent du poids par cette opération, et se trouvent dans un état caustique, ou non éteint ; car ils produisent une forte chaleur par le contact de l'eau, et ne font point d'effervescence durant leur solution dans les acides.

« L'évidence de la composition des terres alcalines est donc de la même sorte que celle de la composition des oxydes métalliques ordinaires ; et les principes de leur décomposition sont précisément semblables ; les matières inflammables, dans tous les cas, se séparant à la surface négative dans le circuit voltaïque, et l'oxygène à la surface positive.

« Ces nouvelles substances demanderont des noms ; et par les mêmes principes que j'ai suivis pour nommer les bases des alcalis fixes, *potassium* et *sodium*, je hasarderai de désigner les métaux des terres alcalines par les noms de *barium*, *strontium*, *calcium*, et *magnium* : le dernier de ces mots est sans doute susceptible d'objection, mais *magnésium* a déjà été appliqué au manganèse métallique, et serait conséquemment un terme équivoque. »

En 1816, Clarke, professeur de minéralogie à l'Université de Cambridge, parvint à décomposer la baryte et la strontiane en les exposant à la chaleur intense produite par la combustion d'un courant d'oxygène et d'hydrogène, mêlés ensemble dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. « Ayant obtenu une portion de baryte parfaitement pure, dit-il, j'en ai mêlé une partie avec de l'huile de lampe ; j'ai pétri ces deux substances ensemble dans un mortier de porcelaine, et j'en ai fait une pâte. On plaça cette pâte sur du charbon ; on la présenta à la flamme du gaz, et on la tint pendant quelques minutes exposée à sa plus intense chaleur. De cette manière, la pâte fut fondue et prit la forme d'un laitier noir et luisant comme celui du fer dans un haut-fourneau. Une petite portion de ce laitier fut ensuite fixée avec un peu de borax à l'extrémité d'un tuyau de pipe, et exposée de nouveau à la flamme du gaz. Le laitier, étant alors tout-à-fait adhérent à la terre de pipe, fut limé et présenta une surface avec un brillant métallique qui ressemblait à celui de l'argent. Cette expérience fut répétée plusieurs fois, quelquefois avec du charbon, et d'autres fois sans charbon, et toujours avec le même résultat. Dans chaque cas, le laitier limé avait un brillant métallique qui, lorsque le métal était pur, paraissait plus vif que celui de l'argent......

« Quoiqu'il en soit, on ne peut plus révoquer en doute l'existence du métal de la baryte. Comme il sera peut-être nécessaire de lui donner un nom, et comme toute dénomination dérivée du mot βαρυς serait erronée si on en faisait l'application à un métal dont la pesanteur spécifique est inférieure à celle du manganèse ou du molybdène, j'ai hasardé de proposer de le nommer *plutonium*, puisque nous le devons entièrement à l'empire ou au domaine du feu......

« Après cela, je fis à peu près les mêmes opérations avec la strontiane, et j'en retirai à plusieurs reprises un métal comme celui de la baryte. La strontiane

brûla comme à l'ordinaire avec sa belle flamme couleur de pourpre. Ce métal conserva son éclat pendant plusieurs heures; mais, à la fin, il fut oxydé et il repassa à l'état terreux. »

Davy indiqua ensuite un procédé pour obtenir le baryum, qui consiste à décomposer la baryte anhydre ou le chlorure de baryum par la vapeur de potassium.

Bunsen a préparé le baryum, en 1854, électrolytiquement au moyen d'une bouillie de chlorure de baryum faiblement acidulée et maintenue à 100°. Le pôle négatif était formé par un fil de platine amalgamé; il s'y déposa un amalgame solide, blanc d'argent, très cristallin, qu'il suffisait ensuite de décomposer par distillation dans une nacelle de charbon, chauffée au sein d'une atmosphère d'hydrogène; le baryum restait sous forme d'une masse boursouflée, terne, dont les cavités offraient souvent l'éclat et la couleur de l'argent.

Matthiessen a préparé, en 1855, le baryum en décomposant par l'électrolyse le chlorure de baryum fondu (voir *Calcium*).

Crookes recommande le procédé suivant : On porte de l'amalgame de sodium dans une dissolution saturée de chlorure de baryum, et on chauffe à 93°; on fait écouler la liqueur qui recouvre l'amalgame de baryum formé, et on la remplace par une nouvelle quantité de chlorure de baryum, en chauffant de nouveau. Il faut ensuite pétrir l'amalgame dans de l'eau pour le laver, puis le sécher et le serrer fortement dans un linge pour en séparer l'excès de mercure. L'amalgame de baryum ainsi obtenu forme une masse cristalline solide qui se ternit lentement à l'air; on l'introduit dans une petite cloche de verre recourbé avec de l'huile de naphte, et l'on distille pour chasser le mercure, en poussant la température jusqu'au rouge à la fin de l'opération.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU BARYUM

Azotate de baryte. — Ce sel fut formé immédiatement après la découverte de la baryte. On lui a donné les noms de *nitre à base de terre pesante, terre pesante nitrée, nitre pesant*. Bergman et Schéele, en 1776, en ont les premiers annoncé l'existence et décrit quelques-unes de ses propriétés. Vauquelin l'étudia ensuite et en fit l'histoire presque complète.

Carbonate de baryte. — La découverte du carbonate de baryte est due à Bergman et Schéele (1776). Withering le trouva à l'état natif, en 1783; c'est pour cette raison que la baryte carbonatée porte en minéralogie le nom de *Withérite*. Kirwan, Klaproth, Hope, Pelletier, Fourcroy, Vauquelin et Berzélius étudièrent successivement ses propriétés.

Sulfate de baryte. — (Voir l'*Historique de la baryte*).

Sulfite de baryte. — Ce sel a été découvert par Berthollet, et étudié par Fourcroy et Vauquelin.

Arséniate de baryte. — L'arséniate de baryte a été préparé par Schéele en faisant dissoudre la baryte dans l'acide arsénique.

Chlorure de baryum. — Le muriate de baryte, comme on appelait alors ce sel, fut étudié par Schéele. Le Dr Crawford publia, en 1790, un traité sur le mu-

riate de baryte. Kirwan, Haüy, Bucholz, Bouillon-Lagrange firent connaître ses propriétés.

STRONTIUM

En 1787, un marchand de minéraux apporta à Edimbourg un minéral provenant de la mine de plomb de Strontian dans l'Argyleshire. Ce minéral fut confondu avec le carbonate de baryte. Mais Crawford, ayant remarqué quelques différences entre sa solution et celle de la baryte dans l'acide chlorhydrique, annonça dans son *Traité sur le muriate de baryte*, publié en 1790, qu'il lui paraissait probable que c'était une terre nouvelle, et il en envoya un échantillon à Kirwan pour en examiner les propriétés.

D'après Crawford, les différences entre les deux terres sont les suivantes :

Le sel obtenu de la combinaison de la terre de *Strontian* avec l'acide muriatique, est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; en conséquence, il cristallise aisément par le refroidissement.

Le muriate de baryte, au contraire, est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et cristallise par évaporation.

Une once d'eau distillée à la température de 70° dissout 9 gros 50 grains de muriate de strontiane ; la même quantité d'eau, à la même température, ne dissout que 3 gros 35 grains de muriate de baryte.

L'un produit au moins 15 degrés de froid dans sa dissolution, l'autre n'en produit que 5 tout au plus.

Le muriate de baryte donne, par l'évaporation, des cristaux aplatis, octogones, ayant toujours deux côtés opposés beaucoup plus longs que les autres; le muriate de strontiane, en se refroidissant rapidement, cristallise en filaments allongés, et quand il se refroidit lentement, en colonnes hexagones, dont trois côtés sont alternativement plus larges, et les autres plus étroits et terminés en pyramides obtuses et triangulaires. Ainsi, quoique le carbonate de strontiane ait beaucoup de ressemblance avec le carbonate de baryte, les deux substances ont des propriétés différentes. Il est probable que le minéral de Strontian a pour base une nouvelle espèce de terre qui n'a point encore été examinée, concluait Crawford, et qu'il est important de ne pas substituer à la baryte pour les usages de la médecine.

Le Dr Hope rendit compte, en 1793, à la Société d'Edimbourg, d'une suite d'expériences qu'il avait faites en 1791 sur ce minéral, et dont le détail fut inséré dans les *Transactions* au commencement de 1794. Le Dr Hope s'était assuré par ces expériences que ce minéral était composé d'acide carbonate et d'une terre particulière dont il indiqua quelques propriétés, et à laquelle il donna le nom de *strontite*. Klaproth tira les mêmes conclusions que le Dr Hope, dont il ne connaissait pas encore les expériences, d'une analyse qu'il avait faite de ce minéral en 1793, et qu'il publia dans les *Annales* de Crell pour 1793 et 1794. « La strontiane se distinguant, par plusieurs propriétés, des autres terres connues jusqu'à cette heure, il n'y a rien qui s'oppose à la considérer comme une terre particulière. »

Les caractères spécifiques du carbonate de strontiane sont, d'après Klaproth :

1° D'être spécifiquement plus léger que le carbonate natif de baryte ;

2° De produire avec les acides nitrique, muriatique, etc, des sels plus solubles que ne sont ceux de la baryte avec les mêmes acides ;

3° De former avec l'acide muriatique un sel qui, dissous dans l'alcool, lui donne la propriété de brûler avec une flamme rouge ;

4° Enfin, de pouvoir être privé de son acide carbonique par la calcination, et d'être ensuite soluble dans l'eau froide, et en plus grande quantité dans l'eau bouillante ; par le refroidissement une partie s'en sépare sous une forme cristalline.

Kirwan avait également examiné les propriétés de la strontiane dès 1793, ainsi qu'il résulte d'une lettre qu'il adressa à Crell, quoique sa dissertation sur cette terre, dont il avait donné lecture à l'Académie d'Irlande en 1794, n'ait été publiée qu'en 1795.

« Les premières notions qu'on eut en France sur cet objet, dit Fourcroy, firent d'abord penser aux chimistes français que cette base ne différait pas de la baryte ; mais ayant eu bientôt l'occasion de l'examiner elle-même, Pelletier, le citoyen Vauquelin et moi, nous fûmes convaincus que, malgré des rapports très remarquables avec elle, on devait cependant la distinguer et la reconnaître pour une matière particulière. »

« La plus grande et la plus remarquable différence qui existe entre la strontiane et la baryte, disent Fourcroy et Vauquelin en 1797, c'est que la strontiane a moins d'affinité que la baryte, et même que les alcalis fixes, avec les acides ; aussi la dissolution de baryte précipite-t-elle le muriate de strontiane en flocons blancs.

« Le nitrate de strontiane diffère de celui de baryte : 1° parce qu'en le décomposant par le feu, il donne plus de vapeur nitreuse ; ce qui vient de ce que l'acide du nitre y tient moins qu'à la baryte ; 2° parce qu'il est trois fois plus dissoluble dans l'eau.

« La strontiane, extraite du nitrate par l'action du feu, est moins âcre que la baryte ; elle ne se fond pas comme elle par le chalumeau, mais brille d'une flamme phosphorique ; elle est près de dix fois moins dissoluble dans l'eau ; elle paraît être moins forte que la chaux qu'elle ne sépare point des acides. Précipitée par l'acide oxalique, elle ne se dissout pas dans un excès de cet acide comme la baryte ; le sulfate de strontiane est dissoluble au contraire dans un excès d'acide sufurique, tandis que le sulfate de baryte ne l'est pas.

« La dissolution de strontiane dans l'eau ne se précipite point avec l'acide gallique, tandis que celle de baryte donne avec cet acide un précipité verdâtre.

« Les auteurs de ce mémoire concluent des expériences dont on vient de faire connaître les résultats que la strontiane présente plus de propriétés différentes de celles de la baryte, qu'elle n'offre de propriétés analogues, et que, quelque frappantes que soient ces dernières, il faut cependant conclure, de l'ensemble des phénomènes exposés, que ces deux terres sont réellement deux matières différentes, puisqu'elles ont surtout des affinités diverses, puisque d'ailleurs la strontiane n'est pas un poison pour les animaux, tandis que la baryte en est un très actif et très violent. »

Ce dernier caractère distinctif est dû à Pelletier, qui fit des expériences comparatives sur des animaux avec le carbonate de baryte et le carbonate de strontiane. A partir de cette époque, la strontiane fut définitivement regardée comme une terre spéciale.

En 1808, Davy, considérant la strontiane, de même que la baryte et la chaux, comme un oxyde métallique, chercha à la décomposer par le courant voltaïque. Nous ne reviendrons pas ici sur ces expériences ni sur celles de Clarke, que nous avons décrites déjà à propos du baryum.

Matthiessen prépara ensuite le strontium en décomposant par la pile un mélange de chlorure de strontium et de chlorhydrate d'ammoniaque fondu.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU STRONTIUM

Azotate de strontiane. — Ce sel fut préparé pour la première fois par Hope; Klaproth et Pelletier étudièrent ensuite quelques-unes de ses propriétés, mais ce fut Vauquelin qui, en 1797, les décrivit avec le plus de soin.

Carbonate de strontiane. — Voir l'*Historique de la strontiane.*

Phosphate de strontiane. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par le Dr Hope. En 1797, Vauquelin le décrivit dans un Mémoire lu à l'Institut, à l'occasion du sulfate de strontiane trouvé à Beuvron, dans le département de la Meurthe.

Sulfate de strontiane. — En 1793, Klaproth découvrit le sulfate de strontiane natif.

Chlorure de strontium. — Le *muriate de strontiane*, comme on appelait alors ce sel, a été décrit, pour la première fois, par Crawford, en 1790. Il fut examiné ensuite par Hope, Klaproth, Pelletier et Vauquelin.

Davy détermina sa composition.

CALCIUM.

La chaux est connue depuis les temps les plus reculés. Les anciens l'obtenaient en calcinant les calcaires; elle entrait dans la confection de leur mortier, ils l'employaient comme engrais et en faisaient usage en médecine.

La nature de la chaux fut, pendant longtemps, complètement inconnue.

Stahl voyait dans la combinaison de la chaux avec l'eau la formation d'un sel, résultant de la combinaison de l'élément terreux avec l'élément aqueux. On disserta ensuite, pendant fort longtemps, sur le prétendu sel contenu dans la chaux.

Dufay, en 1730, évapora de l'eau de chaux, et il crut en séparer ainsi son sel.

En 1745, Malouin s'occupa de la croûte qui se forme à la surface de l'eau de chaux exposée à l'air et que l'on nommait à cette époque *crême de chaux*; il crut reconnaître que la crême de chaux contenait de l'acide vitriolique unie à une terre particulière: il en conclut que la chaux contenait véritablement un sel.

Lemery n'admettait pas l'existence de ce sel dans la chaux, parce que, dit-il, « il n'en a point trouvé quoiqu'il se soit assez appliqué à le chercher. car quelques-uns ont tort de prendre pour un sel une certaine écume bitumineuse qui surnage souvent sur l'eau de chaux. » Suivant lui : « La chaux est une pierre de laquelle le feu a desséché toute l'humidité, et a introduit en sa place une grande quantité de corps ignés. Ce sont ces petits corps qui causent l'ébullition lorsque l'eau a pénétré la matière qui les tenait enfermés, et cette ébullition dure jusqu'à ce que toutes les parties de la chaux ayant été dilatées, les parties du feu soient en liberté, et ne fassent plus d'effort pour sortir. Ce sont aussi ces petits corps ignés qui rendent la chaux corrosive, car la pierre ne l'est point d'elle-même...

« On me dira peut-être que les corpuscules de feu que j'ai logés dans la chaux, ajoute Lemery, ne sont pas plus démontrés que le sel, et que si je n'admets point le sel dans cette terre calcinée, parce que je n'en trouve point, je n'y dois pas admettre non plus de corpuscules ignés,jusqu'à ce que j'en aye fait voir. Je réponds qu'il y a bien de la différence, car le sel est une matière condensable, qui se manifeste aisément à nos sens, qu'on doit voir, toucher, goûter, mais il n'en est pas de même des particules ignés ; ce sont des corps trop substils, trop raréfiés, et trop en mouvement pour qu'on puisse les faire voir distingués des matières grossières : on ne les connaît que par leurs effets, et si l'on avait trouvé le moyen de les condenser séparément, ils ne seraient plus corps de feu, parce qu'ils auraient perdu leur mouvement, qui est essentiel et absolument nécessaire à leur nature. »

En 1747, Duhamel examina les combinaisons de la chaux avec plusieurs acides.

Macquer, en 1752, dans sa *Chimie théorique*, donnait encore les idées de Stahl sur la nature de la chaux. Enfin, Black, en 1755, considéra la chaux comme une terre alcaline, identique dans toutes ses parties, existante avec toutes ses propriétés dans les composés naturels. A partir de cette époque, la chaux fut considérée comme un corps simple ; cependant nous avons vu déjà que Lavoisier en avait fait un oxyde. Davy, en la décomposant en ses deux éléments, établit, en 1808, sa véritable constitution.

Davy, après avoir isolé les métaux des alcalis par le courant voltaïque, soumit ensuite à la même action les terres, telles que la baryte, la strontiane et la chaux, car, par analogie, il supposait que celles-ci pourraient bien être aussi des composés oxygénés de métaux particuliers. A cet effet, Davy soumit ces terres, dans des états différents, à l'action d'une batterie voltaïque, et conclut bientôt qu'il ne s'était pas trompé sur leur nature, quoiqu'il eût éprouvé beaucoup plus de difficultés à les décomposer et à obtenir leurs métaux qu'il n'en avait eu, par des procédés semblables, à isoler le potassium et le sodium de la potasse et de la soude. Lorsqu'il traita ces terres sous l'huile de naphte, il n'y eut point de décomposition distincte ; mais lorsqu'après les avoir mises en fusion avec un excès de potasse, il les soumit au courant voltaïque, les résultats furent plus appréciables. Il y eut formation de globules métalliques qui brûlèrent quelques instants après,en produisant un mélange de potasse et de la terre em-

ployée. Lorsqu'il exposa ces terres à l'action de l'électricité après les avoir mélangées avec les oxydes de mercure, d'étain, de plomb et d'argent, il obtint des amalgames jouissant de propriétés, indiquant d'une manière certaine qu'ils résultaient du mélange du métal de la terre employée et du métal de l'oxyde métallique mêlé à cette terre. Mais la quantité d'amalgame ainsi obtenue était trop petite pour qu'il pût en isoler le métal mélangé au mercure. Pendant que Davy faisait ces expériences, il reçut une lettre de Berzélius, qui lui annonçait que le Dr Pontin et lui avaient réussi à décomposer la baryte et la chaux en électrisant négativement le mercure mis en contact avec ces substances. Davy répéta immédiatement les expériences de Berzélius et de Pontin, et réussit à obtenir des amalgames de baryum et de calcium.

Afin de se procurer des quantités suffisantes de ces amalgames pour les distiller, dans le but d'en isoler le métal qu'ils renfermaient, Davy combina son procédé avec celui de Berzélius et de Pontin. La terre, après avoir été légèrement humectée, fut mêlée avec un tiers d'oxyde de mercure et placée sur une plaque de platine communiquant avec le pôle positif de la pile. Il pratiqua dans le mélange une cavité dans laquelle il introduisit un globule d'environ 4 gr. de mercure, qu'il fit communiquer au moyen d'un fil de platine avec le pôle négatif de la pile. Il distilla ensuite les amalgames ainsi obtenus dans des tubes de verre remplis de vapeurs de naphte ; la plus grande partie du mercure était facilement chassée, mais il était extrêmement difficile d'éliminer ce métal en entier. Il restait alors un globule d'un blanc d'argent, solide, très oxydable, qui, exposé à l'air, en absorbait l'oxygène et reproduisait la terre d'où il provenait (voir *Baryum*).

Davy n'obtint pas très probablement du calcium pur, car le résidu laissé par la distillation de l'amalgame avait la couleur blanche de l'argent ; or, des recherches plus récentes ont fait voir que ce métal a la couleur de l'or argentifère, et non celle de l'argent.

En 1855, Matthiessen prépara le calcium par l'électrolyse du chlorure de calcium fondu. « La préparation du calcium, du baryum et du strontium, dit-il, offre de grandes difficultés. Lorsqu'on fait passer un courant galvanique à travers le chlorure fondu (procédé qui a servi à M. Bunsen à isoler le magnésium) on observe à des températures très élevées comme à des températures plus basses, l'apparition d'innombrables petites flammes. Ces flammes, qui se montrent aux deux pôles, proviennent des métaux terreux qui se sont réduits et qui arrivent à l'état de division extrême à la surface du liquide où ils brûlent. En même temps, le chlorure devient peu à peu basique, et il se dépose bientôt au pôle négatif une petite quantité de chaux qui affaiblit le courant, au point qu'il faut mettre fin à l'expérience. Après le refroidissement, le contenu du creuset ne renferme pas de globules métalliques, et ce n'est qu'accidentellement que l'on trouve des morceaux de chlorure qui dégagent de l'hydrogène quand on les humecte avec de l'eau. On remédie à cet inconvénient en se plaçant dans les conditions qui ont été indiquées par M. Bunsen dans ses beaux travaux sur l'électrolyse, c'est-à-dire en augmentant la *densité* du courant. L'expérience a prouvé, en effet, que si l'on oppose au charbon qui forme la grande électrode positive un

fil métallique de la grosseur d'une aiguille à tricoter, qui forme l'électrode négative. on réussit à réduire les chlorures de potassium, de sodium, de calcium, de strontium, etc ,avec une telle facilité, que cette expérience peut être comptée au nombre de celles qu'on peut exécuter très aisément dans un cours public, Mais si la réduction est facile, l'agglomération du métal en masses cohérentes se fait très difficilement, car il monte à la surface du liquide avant de s'agréger en globules un peu volumineux, et brûle rapidement.

« Pour éviter ces inconvénients, j'ai essayé de trois moyens différents. Le premier consiste à employer un fil de platine comme électrode négative ; le métal terreux s'allie dans ce cas au platine : l'alliage fond et tombe en gros globules au fond du chlorure. Ce procédé ne donne pas le métal pur, comme on voit.

« Le second procédé consiste à fondre ensemble deux chlorures dans un rapport atomique simple, et à obtenir ainsi un chlorure double tellement fusible, que des métaux volatils, comme le potassium ou le sodium, peuvent se séparer dans la masse fondue sans se vaporiser. Lorsqu'on règle la température de manière à maintenir une croûte solide à la surface du chlorure fondu et au-dessus de l'électrode négative, on trouve, après le refroidissement, la masse du chlorure traversée par des globules métalliques. On les isole facilement en broyant cette masse dans un mortier sous une couche de naphte. Les globules aplatis apparaissent alors en petites feuilles ou en lamelles au milieu de la matière pulvérisée.

« Le troisième moyen d'obtenir ces métaux consiste à opérer la réduction du chlorure fondu, immédiatement au-dessous de la surface, en y plongeant un fil de fer terminé en pointe. Le métal isolé monte à la surface et adhère à la pointe de fer ; mais, préservé de l'oxydation par une mince couche de chlorure fondu qui le recouvre comme un vernis, il s'agrège en globules de la grosseur d'un grain de moutarde. Le choix entre ces différents procédés est déterminé par la nature du métal et les propriétés des chlorures fondus...

« Pour obtenir le calcium, on fait fondre le mélange des chlorures dans un petit creuset de porcelaine placé dans un fourneau ou sur une lampe à esprit-de-vin. Le courant passe d'une électrode positive en charbon, cylindrique et aussi large que possible, dans un petit fil de fer (corde à piano n° 6), long seulement de 4 millimètres, et qui se trouve en communication avec le pôle négatif au moyen d'un fil de fer plus fort, se joignant au premier immédiatement au-dessus de la surface. Autour de ce fil on laisse la surface se solidifier, et de trois en trois minutes, ou même à des intervalles un peu plus considérables, on les retire avec la croûte qui y adhère et qui, broyée dans un mortier, laisse apparaître les globules aplatis. Ordinairement, on les trouve fondus et adhérents au fil de fer... »

En 1858, MM. Liès-Bodart et Jobin préparèrent le calcium en réduisant l'iodure de calcium par le sodium. Pour obtenir l'iodure de calcium, ils employèrent le procédé suivant : On porte au rouge pendant une heure environ un mélange intime de 8 parties de plâtre calciné et de 3 parties de charbon ; il se forme du sulfure de calcium :

$$CaO.SO^3 + 4C = CaS + 4CO.$$

La matière est mise en suspension dans l'eau, et on projette de l'iode par petites quantités à la fois, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide, qui s'échauffe beaucoup pendant l'opération, ne se décolore plus par une nouvelle addition d'iode.

On précipite les oxydes étrangers provenant du sulfate de chaux ou du charbon, en ajoutant à la liqueur un peu de chaux éteinte ; on laisse reposer quelques heures. On filtre la liqueur et on l'évapore ensuite rapidement jusqu'à siccité ; on retire du feu lorsque l'iode commence à se dégager.

On détache la croûte d'iodure et on la met dans un creuset de porcelaine; on place celui-ci dans un second creuset en terre, en ayant soin de remplir l'espace compris entre les deux creusets par du poussier de charbon. On chauffe pendant une demi-heure ; après le refroidissement, on brise le creuset de porcelaine et on en retire l'iodure de calcium sous forme de larges lames à éclat nacré.

« Le calcium, disent MM. Liès-Bodart et Jobin, s'obtient avec facilité en décomposant, à la chaleur rouge, l'iodure de calcium anhydre par le sodium.

« A cet effet, on dispose, dans un creuset cylindrique de fer dont le couvercle ferme à vis, une partie de sodium que l'on recouvre de sept parties d'iodure de calcium.

« On visse le couvercle, puis on chauffe le creuset lentement au rouge sombre pendant une demi-heure ; la température est ensuite portée jusqu'au rouge vif, que l'on maintient pendant une heure et demie, et même deux heures si l'on opère sur des quantités un peu notables, en évitant avec soin d'atteindre le rouge blanc, car la réaction inverse aurait lieu : le calcium formé chasserait de nouveau le sodium très volatil.

« Pendant que le creuset est rouge, on lui imprime de temps à autre un léger mouvement giratoire à l'aide de pinces.

« Après le refroidissement complet, on dévisse le couvercle et l'on détache avec soin la matière qui s'y trouve.

« Tantôt le calcium forme un seul culot à la surface ; il est si adhérent à la gangue, qu'on ne peut jamais l'en détacher complètement. Souvent le calcium est recouvert de petits champignons de sodium.

« Tantôt le métal est disséminé dans la gangue sous forme de globules de toutes dimensions, très brillants au moment où on les détache. »

MM. Liès-Bodard et Jobin constatèrent, comme Matthiessen, que le calcium a une couleur jaune pâle.

En 1860, Caron a proposé un autre procédé qui consiste à chauffer au rouge, dans un creuset, un mélange de 300 parties de chlorure de calcium fondu avec 400 parties de zinc en grenailles et 100 parties de sodium ; lorsqu'on voit des flammes produites par le zinc sortir du creuset, on modère le feu afin d'empêcher cette volatilisation. Au bout d'un quart d'heure, on retire le creuset et on le laisse refroidir : on trouve alors un culot formé par un alliage contenant 10 à 15 p. 100 de calcium, qu'il suffit de chauffer dans un creuset pour en expulser le zinc.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CALCIUM

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux, que l'on trouve en grande abondance dans la nature, est connu depuis la plus haute antiquité.

Black montra, en 1755, que la terre calcaire est composée d'*air fixe* et de chaux vive. L'air fixe peut être chassé de deux manières de la terre calcaire : ou par la calcination, ou par dissolution dans les acides. La terre calcaire perd par la calcination plus de la moitié de son poids ; ce qui reste n'est plus qu'une terre absolument privée d'air, et qui, par conséquent, ne fait plus effervescence avec les acides. La chaux ne doit sa causticité qu'à la grande analogie qu'elle a avec l'air dont elle a été privée par la calcination ; aussi dès qu'on l'applique sur une substance animale ou végétale, elle s'empare avec avidité de l'air qui y est contenu, elle la décompose, et c'est cette décomposition, qu'on désigne improprement par les mots *brûler*, *cautériser*.

Cette propriété qu'a la chaux d'enlever l'air à différents corps fournit un moyen de communiquer sa causticité aux alcalis fixes et volatils. Si, dans une lessive d'alcali fixe (carbonate alcalin), on met une certaine quantité de chaux, elle s'empare de tout l'air fixe contenu dans l'alcali ; elle perd en même temps toutes les propriétés qui la constituaient chaux, elle acquiert celle de faire effervescence avec les acides, elle devient insoluble dans l'eau ; en un mot, ce n'est plus qu'une terre calcaire ordinaire ; d'un autre côté, l'alcali fixe, qui a été dépouillé de son air, ne fait plus effervescence avec les acides, n'est plus susceptible de cristalliser et est devenu caustique.

Le second moyen d'enlever à la terre calcaire l'air avec lequel elle est combinée est de l'unir aux acides. Si l'on fait dissoudre de la pierre à chaux ou de la craie dans un acide quelconque, on observe une vive effervescence, ou, ce qui est la même chose, un dégagement considérable d'air fixe ; la terre qui a plus d'affinité pour l'acide que pour l'air fixe, abandonne ce dernier. Si ensuite on précipite la terre de cette dissolution, on peut à volonté l'obtenir sous forme de craie ou sous celle de chaux ; elle est craie si on la précipite par un alcali ordinaire (carbonate alcalin) ; elle est chaux si on la précipite par un alcali caustique. La pierre à chaux perd à peu près la même quantité de son poids dans cette expérience que par la calcination ; elle recouvre son premier poids lorsqu'on la précipite sous forme de terre calcaire.

Duhamel avait déjà, en 1747, constaté que le marbre calciné perdait environ un tiers de son poids ; encore, au sortir du feu, n'était-il pas calciné jusqu'au centre.

Meyer combattit la théorie de Black. La matière qui dans les pierres calcaires peut se convertir en chaux par la calcination, est une espèce d'alcali terreux, insoluble dans l'eau, insipide, soluble dans les acides avec effervescence. Cette matière exposée au feu laisse dégager son eau, acquiert de la saveur, devient soluble dans l'eau et ne fait plus effervescence avec les acides. Il en conclut que la matière calcaire a absorbé par l'action du feu un acide particulier qui la rend

soluble et lui enlève la propriété de faire effervescence. Il désigne cet acide sous le nom d'*acidum pingue* (acide gras). Il confirme cette théorie en versant quelques gouttes d'alcali fixe (carbonate alcalin) dans de l'eau de chaux; celle-ci se trouble, il se précipite de la craie, tandis que l'alcali a pris la causticité de la chaux. Meyer en conclut que l'acide uni à la chaux, et qui lui donnait sa saveur et sa solubilité, l'a quitté pour se combiner avec l'alcali avec lequel il a plus d'affinité, et lui communique alors sa causticité ainsi que toutes les propriétés qui caractérisent les alcalis caustiques.

Les chimistes se partagèrent en deux camps : les uns soutinrent la théorie de Black, les autres celles de Meyer. Nous ne reviendrons pas ici sur cette discussion qui a déjà été exposée dans la première partie du tome I.

Azotate de chaux. — Ce sel était connu des anciens chimistes; comme il accompagne souvent l'azotate de potasse, ils eurent de fréquentes occasions de l'examiner.

L'azotate de chaux calciné acquiert souvent la propriété d'être lumineux dans l'obscurité; à cet état on l'appelait autrefois phosphore de Beaudoin, du nom de celui qui lui reconnut, pour la première fois, cette propriété. Kunckel raconte ainsi cette découverte : « Il y avait à Grossenhayn, en Saxe, un savant bailli du nom de Beaudoin, qui vivait dans la plus grande intimité avec le docteur Frûben. Un jour, il leur vint à tous deux l'idée de chercher un moyen de recueillir l'esprit du monde. Dans ce dessein, il prirent de la craie pour la dissoudre dans de l'esprit de nitre (a. azotique), ils évaporèrent la solution jusqu'à siccité, et exposèrent le résidu à l'air, dont il attirait fortement l'humidité; par la distillation, ils en retirèrent l'eau, qui avait été absorbée à l'air. C'était là leur esprit du monde qu'ils vendaient douze *groschen* le loth (environ 2 fr. les 35 gr.). Tous, seigneurs et vilains, voulaient faire usage de cette eau. C'est le cas de dire que la foi avait opéré des miracles; car l'eau de pluie aurait été tout aussi bonne. »

Beaudoin, dit le Dr Hœfer à qui nous empruntons ce passage de Kunckel, cassa une cornue dans laquelle il avait calciné de la craie avec de l'esprit de nitre, et vit que le résidu qui s'y était formé luisait dans l'obscurité, et qu'il n'acquérait cette propriété qu'après avoir été exposé à la lumière du soleil.

« Aussitôt Beaudoin courut, continue Kunckel, à Dresde pour communiquer le résultat au conseiller Friesen, à plusieurs ministres de la cour, et enfin à moi.

« Je fus, je l'avoue, émerveillé de cette singulière expérience ; mais, ce jour là, je n'eus pas le bonheur de toucher la substance de mes mains. Pour obtenir cette faveur, je fis une visite à M. Baudouin, qui me reçut fort poliment, et me donna..... une soirée musicale. Bien que j'eusse causé avec lui toute la journée, il me fut impossible d'en tirer le fin mot de l'histoire. La nuit étant venue, je demandai à M. Baudouin si son *phosphorus* (car c'est ainsi qu'il avait appelé son produit de la cornue) pouvait aussi attirer la lumière d'une bougie, comme il attire celle du soleil. Il se mit aussitôt à en faire l'expérience. Toutefois je n'eus pas encore le bonheur de toucher la substance en question. Ne serait-il pas, lui dis-je alors, plus convenable de lui faire absorber la lumière à distance, au moyen d'un miroir concave ? — Vous avez raison, répondit-il. Sur-le-champ il

alla lui-même chercher son miroir, et cela avec tant de précipitation qu'il oublia sur la table la substance que j'étais si curieux de toucher. La saisir de mes mains, en ôter un morceau avec les ongles et le mettre dans ma poche, tout cela fut l'affaire d'un instant. »

Baudouin revient, l'expérience commence, et Kunckel ne dit pas si elle réussit.

« Je lui demande, continue ce dernier, s'il ne veut pas me faire connaître son secret. Il y consentit enfin; mais à des conditions inacceptables. J'envoyai alors un messager à M. Tutzky, qui avait longtemps travaillé dans mon laboratoire, et le priai de se mettre immédiatement à l'œuvre, en traitant la craie par l'esprit de nitre (car je savais qu'on s'était servi de ces deux matières pour la préparation de l'esprit du monde), de calciner ce mélange fortement, et de m'informer du résultat de l'expérience par le retour du messager. »

L'expérience réussit, et Kunckel reçut le soir même un échantillon de son phosphore ; il en fit cadeau à Baudoin, en récompense de sa soirée musicale. Il est difficile, dit le Dr Hœfer, d'être à la fois plus habile et plus spirituel.

Sulfate de chaux. — Le *gypse* était connu des anciens. « Le gypse est voisin de la chaux » dit Pline. Cependant la nature de ce minéral resta inconnue jusqu'au XVIIIe siècle. En 1747, Macquer annonça que le gypse contenait de l'acide vitriolique, et, en 1750, Margraff indiqua sa véritable composition. « M. Margraff, dit, qu'ayant distillé du gypse avec de la poudre de charbon, il en a retiré de l'acide sulfureux volatil et du vrai soufre; que l'ayant traité avec l'alcali du tartre, par la voie sèche et par la voie humide, il en a retiré un tartre vitriolé bien caractérisé; que la terre qui restait était une terre calcaire; que le gypse est dissoluble en entier dans l'eau, et qu'on peut en composer artificiellement, en combinant de l'acide vitriolique avec de la terre calcaire jusqu'au point de saturation. » (Macquer).

Phosphate de chaux. — En 1774, Schéele et Gahn constatèrent que les os étaient formés, en grande partie, par du phosphate de chaux. Ils prouvèrent qu'en dissolvant des os, calcinés ou non, dans l'acide azotique, on formait de l'azotate de chaux, tandis que l'acide phosphorique était mis en liberté, ce qui expliquait pourquoi cette dissolution était toujours acide. Fourcroy et Vauquelin étudièrent, plus tard, les propriétés de ce sel.

Berthollet et Fourcroy confirmèrent la découverte de Schéele sur la présence du phosphate de chaux dans l'urine; ils le trouvèrent, de plus, dans le lait, le sang, les muscles, etc.

Proust découvrit dans l'Estramadure le phosphate de chaux natif. Klaproth prouva que l'*apatite* était du phosphate de chaux.

Chlorure de calcium. — Ce sel s'appelait autrefois *ammoniaque fixée* parce qu'on l'obtenait en décomposant le *sel ammoniac* par la chaux. On lui donna ensuite le nom de *muriate de soude*, qu'il conserva jusqu'à l'époque où Davy démontra qu'il est formé de chlore et de calcium.

Chlorure de chaux. — La remarquable propriété que possède le chlore de décolorer les matières organiques fut signalée, pour la première fois, par Berthollet, en 1785. Dans l'origine, on employait pour le blanchiment une simple

dissolution de chlore dans l'eau. Plus tard, Berthollet fit absorber le chlore par une solution de potasse. Il installa cette fabrication dans l'usine de Javel près de Paris, et depuis lors le *chlorure (hypochlorite)* de potasse est connu sous le nom d'*eau de Javel*.

Watt, ayant appris dans cette usine le nouveau procédé de blanchiment, l'installa, en 1786, dans la fabrique de son parent Mac Gregor à Glasgow. Cette industrie prit en Angleterre un grand développement.

En 1798, Charles Tennant prit un brevet pour la neutralisation de l'acide oxymuriatique par la chaux (la strontiane ou la baryte) en suspension dans l'eau ; c'est donc lui qui prépara pour la première fois du chlorure de chaux liquide. L'année suivante, il substitua la chaux solide au lait de chaux, et obtint ainsi le véritable chlorure de chaux. En 1799, il fonda l'usine de St-Rollox, la plus grande fabrique de chlorure de chaux du monde.

Chaux, mortiers, plâtre. — Sous le rapport de leurs propriétés, on distingue les chaux en chaux grasse, en chaux maigre et en chaux hydraulique.

La *chaux grasse* provient de la calcination de la craie ou du marbre, c'est-à-dire des pierres à chaux les plus pures. Cette chaux renferme peu de matières étrangères ; elle est ordinairement très blanche ; elle foisonne beaucoup par l'extinction en développant une énorme quantité de chaleur. La chaux éteinte, ainsi produite, réduite en pâte molle, durcit au contact de l'air en absorbant l'acide carbonique ; mais placée sous l'eau, elle conserverait son état mou, s'y dissolverait peu à peu, et finirait par disparaître.

La *chaux maigre* provient de calcaires renfermant des proportions assez fortes de carbonates de magnésie et de fer. La chaux produite par la calcination de ces calcaires se délite encore par le contact de l'eau, en ne développant que peu de chaleur et en ne foisonnant presque pas ; elle durcit à l'air, mais non dans l'eau.

Lorsque la matière étrangère contenue dans le calcaire est de l'argile ou de la silice très divisée, la chaux qui résulte de sa calcination est encore une chaux maigre, c'est-à-dire qu'elle ne foisonne pas, ou seulement très peu, et qu'elle ne développe qu'une quantité de chaleur peu considérable à l'extinction ; mais elle jouit de la propriété remarquable de durcir sous l'eau après un temps plus ou moins long. C'est à cette chaux qu'on a donné, pour cette raison, le nom de chaux *hydraulique*.

Les *mortiers ordinaires* sont un mélange, en proportions convenables, de chaux grasse et de sable, que l'on gâche avec de l'eau. Ils sont connus depuis les temps les plus reculés. Ils se durcissent peu à peu à l'air en absorbant l'acide carbonique, tandis que l'excès d'eau s'évapore. Ils ne résistent pas longtemps à l'action des eaux fréquemment renouvelées ; ils se délayent, et leur chaux se dissout peu à peu jusqu'à la dernière parcelle ; aussi ne peuvent-ils servir aux constructions sous l'eau.

Les *ciments* sont des chaux éminemment hydrauliques qui jouissent de la propriété remarquable de se solidifier en quelques heures, soit à l'air, soit sous l'eau. Ils proviennent de la calcination des calcaires marneux renfermant, naturellement et en proportions convenables, tous les principes qui les rendent su

ceptibles d'un durcissement rapide. Ce sont deux anglais, Parker et Wyath qui, les premiers, en 1796, fabriquèrent le ciment dit *romain*, par la calcination légère de certains galets calcaires très argileux, que l'on trouve en abondance dans les comtés de Sommerset et de Glamorgan. Ils en vendirent bientôt dans toute l'Europe. Plus tard, on trouva en France et ailleurs beaucoup de calcaires propres à la fabrication des ciments, dont les qualités égalent ou même surpassent celles des ciments anglais ; les ciments de Pouilly et de Vassy, qui sont aujourd'hui très employés, sont faits avec ces calcaires.

Les *pouzzolanes* sont des argiles poreuses ou arénacées d'origine volcanique, qui existent en abondance près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles et dans la chaîne des Puys, en Auvergne. C'est avec elles que les architectes romains durcissaient leurs mortiers. En effet, en gâchant la chaux grasse avec des proportions convenables de pouzzolanes, on la rend instantanément hydraulique.

« Il existe, dit Vitruve, une espèce de poussière qui produit des choses merveilleuses ; on la trouve dans la contrée de Baïes et sur le territoire des Municipes, voisin du mont Vésuve. Mêlée avec de la chaux et du ciment *(cæmento)*, cette poussière procure non seulement de la solidité à tous les édifices en général, mais, ce qui plus est, elle rend les môles et les construction sous-marines plus solides et plus compactes. »

C'est Vicat, ingénieur en chef des Ponts-et-Chaussées, qui découvrit la véritable cause de l'hydraulicité de certaines espèces de chaux. Ce sont uniquement les calcaires argileux qui les produisent. Rivot et Chatoney sont venus ensuite compléter les travaux de Vicat. Ce dernier montra qu'il existait en France de nombreux gisements de calcaires argileux propres à la fabrication des chaux hydrauliques. Mais avant la découverte de ces gisements, il avait fait voir qu'il est possible de faire partout d'excellente chaux hydraulique, supérieure même à celle de Senonches, type de perfection, en calcinant, dans des proportions convenables, de la craie ou de la chaux pure mêlée d'argile. Dès 1818, Brian et de Saint-Léger établirent, au Bas-Meudon, la fabrication en grand de la chaux hydraulique d'après les indications de Vicat, en mélangeant 4 parties de craie de Meudon et 1 partie d'argile de Vanves ou de Passy, façonnant la pâte en briques et soumettant celles-ci à une calcination convenable.

Vicat a libéralement livré sa belle découverte au public.

Vicat constata, en outre, qu'en calcinant légèrement une argile quelconque avec $\frac{1}{200}$ de chaux on en fait une véritable pouzzolane. Il montra aussi que l'eau de mer a ses chaux hydrauliques spéciales ; les mortiers capables de résister à l'action destructive de l'eau salée, ne doivent pas contenir plus de 20 p. 100 de chaux, tandis que les 80 p. 100 restant doivent être constitués par une pouzzolane naturelle ou artificielle résultant de la calcination modérée d'une argile contenant $\frac{1}{5}$ d'alumine et $\frac{4}{5}$ de silice.

Les découvertes de Vicat sont d'une importance considérable.

« Grâce à M. Vicat, dit Dumas, partout on peut construire sous l'eau ; partout on peut bâtir sur des terrains submergés aussi facilement, aussi sûrement qu'on élève hors du sol.

« Ces privilèges de quelques chaux justement célèbres, les propriétés si recherchées des pouzzolanes antiques de l'Italie, de quelques ciments rares et chers, tout cela s'explique de la manière la plus simple, se reproduit à volonté avec une extrême facilité et avec des matériaux que la nature a prodigués sous nos pas.

« Tout cela s'obtient avec de la chaux et de l'argile diversement mélangées; M. Vicat l'a dit le premier, l'a prouvé le premier, l'a mis en pratique en grand le premier.

« Mais après le savant, est venu le citoyen dévoué, l'ingénieur infatigable.

« Convaincu que la nature avait déposé presque partout des calcaires propres à fabriquer des chaux hydrauliques, M. Vicat a parcouru la France, presque toujours à pied ; il a désigné aux ingénieurs, aux entrepreneurs de nos constructions plus de 300 carrières capables de fournir des chaux hydrauliques... »

« Nous l'avons suivi, dit Arago à la Chambre des députés en 1845, pendant douze années dans cette exploration devenue tellement fructueuse, que l'on connaît maintenant sur le sol français, par les seules indications de M. Vicat, neuf cents carrières propres à fournir des chaux hydrauliques, tandis qu'auparavant on en comptait tout au plus huit ou dix.

« Les travaux de M. Vicat sur les pouzzolanes ont été également clairs et décisifs.

« Il en résulte que les argiles les plus pures peuvent donner des pouzzolanes artificielles supérieures ou au moins égales aux pouzzolanes d'Italie; or, comme la nature a déposé l'argile avec une sorte de profusion à la surface du globe, rien n'empêchera aujourd'hui d'obtenir à bon marché des pouzzolanes énergiques en quelques régions du pays où l'on se trouve.

« La France, qui, avant M. Vicat, était tributaire de l'Angleterre pour le ciment dit romain, pourrait aujourd'hui satisfaire à tous les besoins de l'Europe entière...

« Grâce aux veilles laborieuses et persévérantes de M. Vicat, des travaux réputés jadis impossibles s'exécutent aujourd'hui à coup sûr dans toutes les parties de la France et sans exiger des dépenses ruineuses... »

« Le problème à résoudre, dit Thénard à son tour, était de découvrir la cause du durcissement des mortiers, pour parvenir à en faire d'inaltérables... A cet ingénieur appartient cette découverte : il en a révélé les causes, il a établi les règles, il a créé l'art...

« Ce n'est pas seulement la France, c'est le monde entier qui doit être reconnaissant envers M. Vicat ; partout les gouvernements, les ingénieurs, les constructeurs ont mis ses procédés à profit, et nous sommes heureux de pouvoir dire que plusieurs souverains étrangers se sont empressés de lui donner des témoignages de leur haute estime en le décorant de leurs ordres ; il en était digne ; les plus belles décorations brilleraient honorablement sur sa poitrine. »

Dans son *Traité théorique de la composition des mortiers et ciments*, Vicat s'exprime ainsi sur les mortiers antiques comparés aux mortiers du moyen-âge et aux mortiers módernes.

« Les monuments de l'Égypte présentent les exemples les plus anciens que l'on

puisse citer de l'emploi de la chaux dans les constructions; le mortier qui lie les pierres des pyramides, et notamment celles de Chéops, est exactement semblable à nos mortiers d'Europe; celui que l'on aperçoit entre les joints dégradés, à Ombos, à Edfon, dans l'île de Philœ, et en d'autres lieux, décèle par sa couleur et son grain, la présence d'un sable rougeâtre très fin, mêlé avec la chaux dans les proportions ordinaires. L'usage du mortier était donc connu plus de deux mille ans avant notre ère.

« Mais, tandis qu'en Égypte l'emploi du mortier est limité au remplissage des joints très minces qui séparent les blocs énormes dont se composent les monuments, en Grèce, l'industrie, stimulée par les exigences d'un climat tout différent, parvint à varier l'emploi de la chaux et à l'étendre à une foule d'usages inconnus à l'Égypte.

« Dans la suite, les colonies grecques importèrent et popularisèrent leurs procédés en Italie; les architectes romains purent s'instruire, d'ailleurs, dans les écrits que les auteurs grecs avaient publiés sur l'art de bâtir. Ces écrits ne sont pas parvenus jusqu'à nous; mais Vitruve, qui cite les noms de leurs auteurs, a dû y puiser tout ce qu'il nous a transmis. Or, il est impossible de trouver dans l'ouvrage de Vitruve rien qui puisse faire croire à des procédés particuliers dont le secret se serait perdu. Tout ce qui a trait à la chaux, au sable et à la pouzzolane y est clairement exposé.

« D'après Vitruve, les constructeurs romains regardaient comme chaux par excellence celle qui provient du marbre le plus pur et le plus dur, c'est-à-dire la chaux la plus grasse possible. La chaux hydraulique et le produit moderne que nous appelons ciment leur étaient totalement inconnus; aussi ne pouvaient-ils se passer de pouzzolanes dans leurs travaux hydrauliques, tels que môles à la mer, aqueducs, citernes, etc. Hors de l'Italie, dans les Gaules, par exemple, ils remplaçaient la pouzzolane du Vésuve, d'un transport trop dispendieux, par la brique ou la tuile pilées.

« Les mortiers romains se ressemblent généralement; on les reconnaît à la présence d'un gros sable mêlé de graviers; les grumeaux de chaux y sont quelquefois tellement multipliés, qu'il est impossible d'attribuer leur présence à un défaut de broyage; l'extinction incomplète de la chaux grasse, par aspersion ou immersion, peut seule en rendre raison. Ceux de ces mortiers que l'on destinait aux lieux humides, aux citernes, aux rigoles et aux carrelages, se composaient ordinairement de fragments de briques concassées, depuis la grosseur d'une petite noix jusqu'à celle du gravier, enchassés dans une gangue de chaux grasse; cette espèce de béton ne pouvait faire corps que par une dessiccation aidée d'une massivation soignée et très laborieuse; on dérasait ensuite les surfaces pour les polir et y passer une couche de peinture, destinée, probablement, à empêcher la dissolution de la chaux au contact de l'eau.

« L'excellence attribuée indistinctement à tous les mortiers romains, et, par suite, la supposition d'un procédé particulier de fabrication, dont le secret se serait perdu, sont autant d'exagérations et d'erreurs faciles à réfuter. Les procédés usuels ont dû se transmettre de père en fils à travers les siècles, et cela est si vrai qu'aujourd'hui encore, les maçons italiens confectionnent les enduits

et les carrelages en béton, comme on les retrouve dans les ruines antiques. Il est, d'autre part, inexact que les mortiers romains aient été partout et toujours également bons ; s'il en eût été ainsi, le temps seul n'eût point effacé tant de constructions et de monuments dont on retrouve à peine aujourd'hui des traces informes.

« Comme, d'ailleurs, on trouve fréquemment dans les constructions datant du moyen-âge, de vieux remparts, de vieux châteaux, qui exigent, pour leur démolition, l'emploi de la poudre, on serait amené à conclure que le secret des romains était encore connu à cette époque et ne se serait perdu que plus tard précisément à la Renaissance, supposition qui n'est pas admissible.

« Il faut donc reconnaître, avec Vitruve, que les Romains employaient la chaux, le sable et les matériaux même du pays où ils bâtissaient comme nous le faisons aujourd'hui ; ajoutons que l'analyse chimique de leurs mortiers n'y fait découvrir aucun principe qui ne soit dans les nôtres, mais que, par l'action séculaire de l'acide carbonique, et dans certains cas, par l'accession de principes capables d'attaquer le sable et d'en rendre la silice susceptible de se combiner à la chaux, ces mortiers ont pu arriver à un très haut degré de dureté, comme aussi rester très médiocres, quand les conditions où ils se trouvaient placés leur ont été moins favorables. »

Le véritable progrès réalisé de nos jours, c'est d'obtenir, après quelques mois, avec les mortiers à chaux éminemment hydrauliques, et après quelques jours, avec certains ciments, des maçonneries pouvant égaler en solidité les meilleures maçonneries antiques.

L'usage du plâtre dans les constructions remonte à une haute antiquité, ainsi qu'en attestent les vestiges d'un certain nombre de monuments égyptiens. Wallace a analysé des échantillons de plâtre provenant de la grande pyramide de Chéops, et a trouvé les résultats suivants, qui présentent une grande analogie avec la composition des plâtres provenant des carrières des environs de Paris :

	Intérieur.	Extérieur.
Sulfate de chaux.	81,50	82,89
Carbonate de chaux.	9,47	9,80
Carbonate de magnésie.	0,59	0,79
Sesquioxyde de fer.	0,25	0,21
Alumine.	2,41	3
Silice.	5,30	4,31
	99,52	101

L'emploi du plâtre en agriculture est moderne. C'est depuis 1765, grâce au pasteur Mayer, de Kupferzel en Argovie, que son usage s'est répandu comme engrais, principalement dans les prairies artificielles, où il favorise le développement du trèfle et des autres plantes fourragères et légumineuses.

On raconte que Franklin, voulant démontrer à ses compatriotes l'utilité du plâtrage des terres, écrivit en grosses lettres, au moyen de plâtre en poussière sur un champ de luzerne : « Ceci a été plâtré ». Une magnifique végétation s

développa dans tous les endroits qui avaient été recouverts de cette poudre, et on pouvait lire distinctement les caractères tracés par la main du philosophe américain. Depuis cette époque, ses compatriotes font une grande consommation de plâtre pour cet usage.

MAGNÉSIUM.

« Au commencement de ce siècle (XVIII[e] siècle), dit Bergman, un chanoine régulier vendait à Rome, sous le nom de *magnésie blanche (magnesia alba)* ou de *poudre du comte de Palme*, un remède auquel il attribuait la vertu de la panacée ; on en cacha soigneusement la préparation, jusqu'à ce que Mich. Bern. Valentini eut publié le premier, en 1707, la manière de séparer cette poudre de l'eau-mère du nitre par la calcination. Deux ans après, J. Adr. Slévogt fit connaître un autre procédé plus avantageux pour obtenir cette même poudre par précipitation (au moyen de la potasse). Il y a eu depuis plusieurs dissertations à ce sujet; de Lancisi, en 1717 ; de Fred. Hoffman, en 1722, et de quelques autres plus modernes. L'usage de cette poudre s'est insensiblement établi, au point qu'on la trouve aujourd'hui dans presque toutes les pharmacies.

« Plusieurs ont cru que cette poudre n'était qu'une terre calcaire, d'autant plus qu'ils ne lui connaissaient d'autres propriétés que de faire effervescence avec les acides, ayant négligé presque entièrement tout examen ultérieur. Cependant Hoffman observa qu'elle différait des yeux d'écrevisses, des coquilles préparées et de la coque d'œuf, en ce que ces substances unies à l'acide vitriolique jusqu'au point de saturation, formaient des sels sans saveur, au lieu que la magnésie donnait un sel très amer. La nature de la magnésie blanche a été enfin démontrée, comme on pouvait le désirer, par deux célèbres chimistes de nos jours ; je veux parler de M. Black, professeur à Edimbourg, qui publia ses expériences en 1755, et de M. Margraff, directeur de l'Académie de Berlin, qui a fait imprimer ses essais en 1759, n'ayant, à ce qu'il paraît, aucune connaissance du travail de M. Black. Tous les deux examinent avec le plus grand soin le caractère de cette terre, et démontrent très bien qu'elle est différente de la terre calcaire. »

Ce fut, en effet, Hoffman, comme le dit Bergman dans sa *Dissertation sur la magnésie*, qui distingua nettement, le premier, la magnésie de la chaux. Voici comment il s'exprime à ce sujet : « Un assez grand nombre de sources, parmi lesquelles je citerai celles d'Eger, d'Elster, de Schwalbach, et même celle de Wildung, contiennent un certain sel neutre qui n'a pas encore reçu de nom, et qui est à peu près inconnu. Je l'ai aussi trouvé dans les eaux de Hornhausen, qui doivent à ce sel leur propriété apéritive et diurétique. Les auteurs l'appellent vulgairement *nitre*. Cependant ce sel n'a absolument rien de commun avec le nitre : d'abord il n'est point inflammable, sa forme cristalline est toute différente, et il ne donne point d'eau-forte comme le nitre. C'est un sel neutre,

semblable à l'*arcanum duplicatum* (sulfate de potasse), d'une saveur amère et produisant sur la langue une sensation de froid. Il ne fait effervescence ni avec les acides, ni avec les alcalis, et n'est pas très fusible au feu. Ce sel paraît provenir de la combinaison de l'acide sulfurique et d'une terre calcaire de nature alcaline (*Hoc sal originem suam trahere videtur ex combinatione acidi sulphurei et calcaria terra indolisque alcalinæ*). C'est au sein de la terre que cette combinaison s'opère ; l'eau dissout le sel qui se forme ainsi, et le charrie avec elle. »

Dans un autre écrit, Hoffman ajoute que cette terre alcaline, obtenue en traitant une solution de sel amer par l'alcali fixe, diffère essentiellement de la chaux, en ce que celle-ci, traitée par l'esprit de vitriol, donne un sel très peu soluble, qui n'est pas amer, et qui n'a presque aucune saveur.

Black examina ensuite cette terre. « Lorsque je commençai, dit-il, à faire des expériences de chimie, j'eus la curiosité d'examiner de plus près la terre décrite par Hoffman. Le résultat de ces expériences me suggéra, quelques jours après, l'idée de donner une explication plus satisfaisante de l'action de la chaux vive sur les sels alcalins (carbonates alcalins), et je me trouvai ainsi engagé dans une série de travaux qui devaient plus tard répandre une vive lumière sur beaucoup de points importants de la chimie.

« Vers cette époque (1754), les docteurs Whytt et Alston, professeurs à l'Université d'Edimbourg, avaient soulevé une discussion de médecine pratique d'un grand intérêt : le premier soutenait que l'eau de chaux, faite avec la chaux des coquilles d'huîtres, est plus efficace pour dissoudre les calculs de la vessie que l'eau de chaux préparée avec la pierre calcaire ordinaire ; le docteur Alston donnait la préférence à cette dernière eau. Attentif à cette discussion, j'avais conçu l'espérance qu'en essayant un grand nombre de terres alcalines, je pourrais peut-être en rencontrer quelques-unes qui fussent différentes, par leurs qualités, des espèces communes, et qui donnassent une eau encore plus efficace que la chaux des coquilles d'huîtres. Je commençai donc mes recherches par la terre décrite par Hoffman. »

Pour obtenir le carbonate de magnésie, Black traitait une solution de sulfate de magnésie par le carbonate de potasse. Les caractères distinctifs du carbonate de magnésie sont, d'après lui, les suivants :

1° Il fait effervescence avec les acides et les neutralise. Les composés qu'il forme avec les acides sont différents de ceux que donne la chaux avec ces mêmes acides ;

2° Il précipite la terre calcaire de ses combinaisons avec les acides ;

3° Exposé à l'action du feu, il ne se change pas en chaux vive ;

4° Calciné et traité par l'eau, il ne donne pas de solution sensible au goût ; cette terre est donc, contrairement à la chaux vive, insoluble dans l'eau.

Il constata, en outre, que le carbonate de magnésie traité par le feu ou par les acides perdait une partie de son poids, en laissant dégager l'*air fixe* avec lequel il est combiné.

En 1759, Margraff publia une dissertation sur la magnésie, dans laquelle il indiqua plusieurs caractères pour distinguer cette terre d'avec toutes les autres.

En France, Macquer et Bucquet insistèrent beaucoup sur les propriétés distinctives de la magnésie, et sur ses diverses combinaisons.

Bergman, en 1775, traita également ce sujet, dans un mémoire où il recueillit les observations de Black et de Margraff, en y ajoutant aussi beaucoup des siennes propres.

« L'eau, dit-il, dissout la magnésie aérée (elle ne dissout pas la chaux aérée) ; après une suffisante calcination, la magnésie ne se dissout plus (la chaux devient soluble) ; la magnésie pure ne rend caustique que l'alcali volatil (la chaux communique aussi cette propriété aux alcalis fixes) ; la magnésie saturée d'acide vitriolique forme un sel amer, qui n'exige guère que son poids d'eau pour sa dissolution (la chaux forme avec le même acide un sel sans saveur ; 400 parties d'eau suffisent à peine pour la dissolution d'une seule partie de sélénite) ; la magnésie donne avec l'acide nitreux (a. nitrique) un sel cristallisable (le nitre calcaire ne peut être que difficilement réduit en cristaux) ; le sel marin de magnésie laisse aller son acide au feu de distillation (il n'en est pas de même du sel marin calcaire) ; la magnésie unie au vinaigre refuse de cristalliser (la chaux donne avec lui de belles végétations) ; la magnésie n'est pas précipitée des autres acides par l'acide vitriolique (il entraîne sur le champ la chaux sous forme de sélénite)....

« Une disparité aussi considérable et aussi constante ne permet plus de confondre ces deux matières.... »

Bergman examine ensuite si la magnésie ne serait pas, comme le croyaient quelques chimistes, une chaux altérée, un produit de transmutation de la chaux.

« Mais la magnésie, dit-il, ne serait-elle pas une chaux altérée et susceptible de prendre ou d'acquérir, suivant les circonstances, tantôt les propriétés de l'une, tantôt les propriétés de l'autre ? Il n'est guère possible qu'une même matière prenne des caractères aussi différents ; cependant, tant qu'il n'est question que de possibilité, je n'ai autre chose à répondre, sinon que nous ne sommes pas même assez avancés dans la science spagyrique, pour juger sûrement *à priori*, si la nature peut ou ne peut pas opérer une semblable transmutation ; mais gardons-nous de conclure la réalité du fait, d'une possibilité même accordée ou difficile à détruire ; ce serait ouvrir la porte à une infinité de métamorphoses semblables à celles d'Ovide. N'abandonnons donc point l'expérience, qui est pour nous le vrai fil d'Ariane ; les maîtres de l'art veulent des expériences très exactes, par analyse et par synthèse, qui, étant faites convenablement, présentent en tout temps et en tous lieux les mêmes résultats.... »

Enfin, en 1779, Butini de Genève publia une dissertation importante sur la magnésie.

La magnésie, considérée par Lavoisier comme un oxyde, a été regardée comme un corps simple jusqu'en 1808, époque à laquelle elle fut décomposée par Davy en ses deux éléments, d'après la méthode que lui avaient indiqué Berzélius et Pontin.

Bussy obtint, le premier, en 1831, le magnésium à l'état compacte par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium. Bunsen l'a obtenu en soumet-

tant à l'électrolyse le chlorure de magnésium fondu dans un creuset de porcelaine. Matthiessen substitua ensuite au chlorure de magnésium pur, le chlorure double obtenu en mélangeant les solutions de 3 molécules de chlorure de potassium et de 4 molécules de chlorure de magnésium hydraté, ajoutant une certaine quantité de sel ammoniac, évaporant et fondant le résidu.

Enfin Deville et Caron ont indiqué un procédé qui permet de préparer industriellement le magnésium, lequel n'est en principe que celui de Bussy.

On mélange rapidement :

Chlorure de magnésium anhydre	600 gr.
Mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de sel marin	100 gr.
Fluorure de calcium purifié	100 gr.
Sodium	100 gr.

On introduit ce mélange dans un creuset de terre chauffé au rouge, que l'on ferme ensuite au moyen d'un couvercle solidement maintenu. Il se produit une réaction très vive ; lorsqu'elle est terminée, on remue la masse fluide avec une tige de fer, on retire le creuset du feu et on le laisse refroidir. Les globules de magnésium disséminés dans la masse se réunissent en un culot qui monte à la surface. Le métal, ainsi obtenu, contient du charbon, du silicium et de l'azoture de magnésium ; on le purifie par distillation. A cet effet, on introduit dans un tube de terre réfractaire verni intérieurement un tube de charbon de cornue de même longueur et on tasse dans l'intervalle des deux tubes du sable très fin ; on place dans le tube de charbon une nacelle de charbon contenant le métal à purifier, et à côté, un diaphragme également en charbon de cornue ; puis on bouche hermétiquement les deux extrémités du tube. On dispose alors cet appareil dans un fourneau à réverbère, de façon à ce que les deux extrémités du tube dépassent de chaque côté d'au moins 15 centimètres, tout en lui donnant une inclinaison assez sensible, en ayant soin que le diaphragme se trouve à la partie supérieure ; on fait alors passer dans le tube un courant d'hydrogène. Le magnésium, étant volatil à 1000°, distille et va se condenser dans les parties froides de l'appareil. Le diaphragme sert à empêcher la déperdition de chaleur qui résulterait du mouvement des gaz.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU MAGNÉSIUM.

Azotate de magnésie. — Ce fut Black qui reconnut le premier la composition de ce sel. Bergman en donna ensuite une description détaillée.

Carbonate de magnésie. — La composition de ce sel fut déterminée par Black.

Bergman, Butini et Fourcroy en ont étudié les propriétés.

Borate de magnésie. — Ce sel a été préparé, pour la première fois, par Bergman en faisant dissoudre la magnésie dans une solution d'acide borique, puis évaporant la liqueur.

Phosphate de magnésie. — Le phosphate de magnésie a été obtenu par Bergman.

Lavoisier le prépara de nouveau en 1777.

Phosphate ammoniaco-magnésien. — Ce sel a été découvert par Fourcroy, qui le trouva dans une concrétion calculeuse formée dans le colon d'un cheval. Fourcroy et Vauquelin constatèrent ensuite sa présence dans l'urine humaine.

Sulfate de magnésie. — Ce sel, que l'on a longtemps désigné sous le nom de *sel d'Epsom*, se retirait depuis longtemps, en Angleterre, par l'évaporation des eaux minérales d'Epsom, qui le tiennent en dissolution. En 1675, Grew donna quelques détails sur ce sel, et Brown publia, en 1723, une description du procédé de son extraction des eaux minérales et de sa purification. (Voir l'*Historique du magnésium*.)

Sulfite de magnésie. — Fourcroy et Vauquelin ont préparé ce sel en saturant d'acide sulfureux une dissolution de carbonate de magnésie.

Chlorure de magnésium. — Il a d'abord été étudié par Black, qui le distingua du chlorure de calcium. Bergman fit ensuite connaître ses principales propriétés. Il a été considéré comme un *muriate*, jusqu'au moment où Davy démontra qu'il résultait de la combinaison du chlore avec le magnésium.

CHAPITRE IV.

Aluminium. — Glucinium. — Zirconium.

ALUMINIUM.

On employa l'alun pendant fort longtemps en ignorant complètement quelles étaient ses parties constituantes. Les alchimistes découvrirent que ce sel est une combinaison contenant de l'acide sulfurique avec une terre dont ils ne purent distinguer la nature. Stahl et Neuville confondirent celle-ci avec la chaux. Geoffroy jeune, en 1728, prouva que la terre de l'alun est une des parties constituantes de l'argile : « Ceux qui ont écrit jusqu'à présent sur ce sel, nous ont dit que la base qui coagulait l'acide vitriolique, était une terre blanche non vitrifiable, et de même nature que la craie. Mes essais m'ont prouvé que cette terre se trouvait répandue dans beaucoup de matières, et principalement dans les bols et dans les argiles qui ont été cuites, puisqu'elles m'ont toutes fourni, avec l'acide vitriolique, le sel que je voulais imiter.... Je vais rapporter l'expérience qui a le mieux réussi pour produire de l'alun. J'ai pris de nos poteries communes et non vernies, qui sont poreuses et faciles à casser, je les ai arrosées d'esprit de soufre : elles s'en sont imbibées plus facilement que les terres non cuites, parce que leurs pores sont plus ouverts ; elles ont fermenté légèrement avec cet esprit qui, dans la digestion, est devenu mucilagineux, et ce mucilage, exposé à l'air, a donné naissance à des cristaux d'alun qui ont grossi insensiblement et qui ont pris la forme la plus exacte que ce sel puisse avoir. Les pipes de Hollande, rompues par morceaux, ont été du nombre des différentes terres bolaires cuites que j'ai employées à mes premiers essais. Après leur digestion avec l'esprit de soufre, la liqueur séparée m'a fourni dans l'évaporation quelques cristaux d'alun.... »

En 1739, Hellot a déterminé d'une manière positive que la base de l'alun, séparée de ce sel par un alcali, était de l'argile pure.

En 1754, Margraff fit voir que la base de l'alun était une terre d'une nature particulière, différente de toutes les autres et formant une des parties essentielles des argiles ; qu'elle différait de la chaux par son indissolubité dans les acides

Macquer, en 1758 et 1762, fit connaître, dans des mémoires insérées parmi ceux de l'Académie des sciences, la plupart des propriétés caractéristiques de cette ter

re. On donna à cette terre le nom d'*argile*, que Morveau changea plus tard en celui d'*alumine* (de *alumen, aluminis*, alun), parce que ce fut de l'alun qu'il parvint à l'obtenir dans le plus grand état de pureté.

Baumé, dans un travail sur les argiles, prétendit que cette terre contenait toujours de l'acide sulfurique qui était essentiel à sa nature, et qu'il existait une grande analogie entre la silice, l'argile et le gypse. Bergman (1767 et 1771) et Schéele (1776), montrèrent combien les idées de Baumé était erronées.

Enfin, en 1801, de Saussure publia un traité sur l'alumine.

L'alumine, que l'on considérait comme corps simple, était regardée par Lavoisier comme un oxyde.

Baron, avant Lavoisier, semble avoir pressenti que l'alumine n'était pas un corps simple. « Baron, dit Macquer, frappé des différences de la terre de l'alun d'avec la terre calcaire, et de la ressemblance que la plupart des sels vitrioliques à base métallique ont avec l'alun, a donné à l'Académie un mémoire sur la base de l'alun, dans lequel il conjecture que cette base est d'une nature métallique. »

Davy, en soumettant l'alumine à l'action du courant galvanique, ne put la décomposer ; il échoua encore dans ses tentatives de réduction à l'aide de la vapeur de potassium sur l'alumine chauffée au rouge. Il conclut cependant de ces expériences que l'alumine était un oxyde métallique.

Berzélius et Œrsted ne furent pas plus heureux. Mais Œrsted recourut ensuite à un moyen détourné : c'était de transformer l'alumine en chlorure d'aluminium, et de traiter ce dernier par les métaux alcalins.

« Il y a quelques années, disait Wöhler, en 1828, Œrsted découvrit une combinaison liquide de chlore et d'aluminium par un procédé très ingénieux, qui consiste à faire passer un courant de chlore sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge. On obtient suivant lui, de cette combinaison, par l'action de l'amalgame de potassium, un amalgame d'aluminium qui s'oxyde très promptement à l'air et qui se décompose par la distillation en mercure et aluminium. Il dit seulement de l'aluminium ainsi obtenu qu'il ressemble à l'étain par sa couleur et son éclat.

« J'ai répété l'expérience d'Œrsted ; mais je n'en ai obtenu aucun résultat déterminé. Par la distillation de l'amalgame de potassium chauffé avec le chlorure d'aluminium, il reste à la vérité une masse grise fondue. Mais, en chauffant jusqu'au rouge, elle se volatise en vapeurs vertes de potassium pur. En suivant une marche différente, je n'ai pu parvenir à obtenir l'aluminium par ce procédé. Comme Œrsted remarque, à la fin de sa dissertation, qu'il ne regarde point ses expériences comme terminées, il pourrait paraître, quoique plusieurs années se soient écoulées depuis, que je m'immisce dans des recherches commencées par un autre avec bonheur, et non encore terminées, parce qu'elles promettent des résultats nouveaux et peut-être brillants ; mais je remarquerai à cet égard qu'Œrsted lui-même m'a encouragé à les poursuivre. Avant d'exposer le procédé au moyen duquel on réduit très facilement l'aluminium, je parlerai du chlorure d'aluminium et de sa préparation ; car c'est de ce composé qu'on retire l'aluminium.

« On peut facilement se procurer ce composé et en quantité par le procédé

d'Œsted, en opérant de la manière suivante. L'alumine précipitée d'une dissolution bouillante d'alun par une dissolution aussi bouillante de carbonate de potasse, et digérée avec un excès de ce dernier, a été bien lavée, desséchée et mêlée à l'hydrate avec de la poussière de charbon, du sucre et de l'huile, en pâte épaisse, qui a été chauffée dans un creuset couvert jusqu'à décomposition de toute matière organique. On obtient de cette manière une substance très intimement mélangée avec le charbon. Ce mélange noir, encore chaud, a été mis dans un tube de porcelaine sur un fourneau convenable. D'un autre côté était un tube rempli de chlorure de calcium fondu, communiquant avec une source de chlore, et de l'autre un petit ballon de verre muni d'une tubulure à laquelle était adapté un tube. Aussitôt que l'appareil fut rempli de chlore, le tube fut porté au rouge, et le chlorure d'aluminium commença à paraître. Tout le chlore fut absorbé pendant longtemps par la masse rouge. Il s'était rassemblé dans le ballon une assez grande quantité de chlorure d'aluminium, mais à l'état pulvérulent, et pendant tout le cours de l'opération une petite partie avait été entraînée par l'oxyde de carbone et lui donnait la propriété de fumer fortement à l'air. Au bout de une heure et demie, on reconnut que le chlorure d'aluminium obstruait le tube de porcelaine, et on mit fin à l'expérience.

« En démontant l'appareil, on trouva que le chlorure d'aluminium avait rempli presque entièrement le bout du tube de porcelaine sortant du fourneau. La quantité s'en élevait au-delà d'une once. Il était, partie sous la forme d'agrégations cristallines, dentelées, passablement longues, partie en masse solide, dure, qui se laissa cependant détacher facilement du tube....

« C'est sur la décomposition du chlorure d'aluminium par le potassium et sur l'inaltérabilité de l'aluminium par l'eau, qu'est fondé le procédé qui m'a réussi pour réduire et séparer ce métal. Si l'on chauffe dans un tube de verre un petit morceau de chlorure d'aluminium avec du potassium, le tube sera brisé par l'action violente qui a lieu et qui est accompagnée d'une grande chaleur. J'ai ensuite fait l'opération dans un petit creuset de platine, et elle a parfaitement réussi. L'action est toujours si violente que l'on doit assurer le couvercle avec un fil métallique, pour qu'il ne soit point projeté et qu'au moment de la réduction, le creuset, quoique faiblement chauffé à l'extérieur, devient tout-à-coup incandescent par la chaleur produite dans l'intérieur. Le platine est à peine attaqué dans cette opération ; mais cependant, pour être entièrement rassuré sur la possibilité d'un mélange de platine dissous avec de l'aluminium réduit, j'ai ensuite toujours opéré la réduction dans un petit creuset de porcelaine de la manière suivante. On met au fond du creuset quelques morceaux de potassium pur, bien débarrassé de tout naphte adhérent, et par dessus un volume à peu près égal de chlorure d'aluminium. On recouvre le creuset de son couvercle et on le chauffe sur la lampe à esprit de vin, d'abord doucement pour éviter sa rupture par le développement intérieur de chaleur, et ensuite plus fortement jusqu'à ce que cette dernière soit dissipée. La plus grande quantité de potassium que j'ai employée en une fois était de dix petites boules de la grosseur d'un pois. Dans un creuset de Hesse on peut se risquer à opérer sur une plus grande quantité. Quant à la proportion des deux substances, on doit prendre assez de potassium

pour que la masse réduite soit alcaline, et assez de chlorure d'aluminium pour qu'il s'en volatise au moment de la réduction. La masse réduite et bien fondue est d'un gris noir. Après avoir laissé refroidir *entièrement* le creuset, on le plonge dans un grand verre rempli d'eau ; la masse saline se dissout avec un faible dégagement de gaz hydrogène, d'une odeur désagréable, et il se précipite une poussière grise qui, examinée de près, particulièrement au soleil, paraît composée de petites paillettes métalliques. Après que cette poussière s'est déposée, on décante le liquide, on la jette sur un filtre où on la lave avec de l'eau *froide*, et on la dessèche. C'est l'aluminium.

« L'aluminium forme une poudre grise, ressemblant beaucoup à celle du platine. On y remarque ordinairement, après la dessiccation, des paillettes métalliques brillantes, et quelquefois j'en ai obtenu de petites, un peu adhérentes ensemble, comme des masses spongieuses qui, en plusieurs endroits, avaient des éclats métalliques d'un blanc d'étain. Sous le brunissoir, cette poudre prend facilement l'éclat parfait métallique de l'étain, et broyée dans un mortier d'agate, elle se comprime un peu et forme alors de plus grosses paillettes métalliques, ou frottée fortement sur l'agate, elle y laisse des traces métalliques. »

Plus tard, vers 1845, en faisant passer le chlorure d'aluminium en vapeur sur du potassium placé dans des nacelles de platine disposées dans un tube en platine; et après l'entier refroidissement, en mettant le tube dans un grand verre rempli d'eau froide, Wöhler obtint le métal en globules fondus d'apparence métallique, malléables.

« On obtient l'aluminium, dit Wöhler, sous forme d'une poudre métallique grise; mais à l'aide d'un examen plus attentif, on remarque déjà, à l'œil nu, une grande quantité de petites sphères métalliques fondues, d'un blanc d'étain, dont beaucoup ont parfois le diamètre de la tête d'une grosse épingle; sous le microscope, avec un grossissement d'environ 200, on observe que toute cette poudre ne se compose en réalité que de ces sphères métalliques fondues. Parfois, on obtient en même temps des masses poreuses ou spongieuses adhérentes qui ne consistent également qu'en sphères métalliques concrétionnées ; d'où il résulte que l'aluminium est fusible à la température à laquelle a lieu la réduction. »

Cependant le métal, ainsi obtenu par Wölher, n'était guère plus fusible que la fonte, probablement à cause du platine auquel il s'était allié pendant la préparation. En outre, il décomposait l'eau à 400°, sans doute parce qu'il était encore imprégné de potassium ou de chlorure d'aluminium.

C'est Ste-Claire Deville qui, en 1854, obtint, le premier, l'aluminium à l'état de pureté, par un procédé qu'il sut rendre ensuite assez pratique pour préparer ce métal industriellement. En mettant en œuvre le procédé Wölher, et en commençant ses recherches, qui avaient pour but d'obtenir l'aluminium, non pour avoir le métal lui-même, mais bien pour préparer un protoxyde d'aluminium qu'il croyait exister, Ste-Claire Deville ignorait le travail du chimiste allemand. L'aluminium qu'il voulait préparer, par sa réaction ultérieure sur le chlorure ordinaire, devait donner le protochlorure, d'où il pensait dériver les autres composés du protoxyde d'aluminium. Mais ce protochlorure ne se produisit pas, et le savant

chimiste obtint, au milieu d'une masse de chlorure double d'aluminium et de potassium, de beaux globules d'une substance brillante, malléable et très légère. Ste-Claire Deville, comprenant toute l'importance de cette découverte, se mit immédiatement à la recherche de procédés économiques pour la fabrication industrielle de l'aluminium. La tâche était fort difficile, car on ne peut isoler l'aluminium de son chlorure que par l'action des métaux alcalins ; or à ce moment le potassium coûtait 900 fr. le kilogr. Ste-Claire Deville parvint alors à remplacer avantageusement le potassium par le sodium, et introduisit à ce propos, dans la préparation de ce dernier métal, des perfectionnements tels que le kilog., qui coûtait 2000 fr. en 1855, ne vaut plus actuellement que 10 fr. Afin de produire le chlorure d'aluminium à bon marché, il dut s'occuper de la préparation économique de l'alumine ; il en résulta, un peu plus tard, une vive impulsion donnée à l'industrie de la bauxite et à celle de la cryolithe.

Ste-Claire Deville avait commencé ses recherches au laboratoire de l'École normale ; il put continuer ses expériences en grand à l'usine de Javel, grâce à la libéralité de Napoléon III. Enfin, après de nouveau essais faits en commun à l'École Normale, Ste-Claire Deville, Debray et Morin installèrent la fabrication de l'aluminium dans l'usine de MM. Rousseau, à la Glacière.

Le procédé de Ste-Claire-Deville, perfectionné par M. Morin, consiste à décomposer le chlorure double de sodium et d'aluminum par le sodium ; il se forme du chlorure de sodium, tandis que l'aluminium est mis en liberté :

$$NaCl, Al^2 Cl^3 + 3Na = 2 Al + 4 NaCl.$$

Pour préparer le chlorure double d'alumiuium et de sodium, on mélange :

Alumine	—	100
Sel marin	—	120
Charbon de bois	—	40

Ces matières, réduites en poudre, sont mêlées, puis agglutinées avec un peu d'eau et réduites en boulettes, que l'on dessèche dans une étuve entre 100 et 150°.

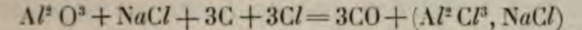
Pour obtenir l'alumine nécessaire à cette opération, on calcine, avec du carbonate de soude, de la bauxite, minéral composée de :

Alumine	—	52,00
Peroxyde de fer	—	27,60
Eau	—	20,40

Il se forme de l'aluminate de soude que l'on dissout dans l'eau ; en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution, du carbonate de soude prend naissance, tandis que l'alumine se précipite ; on la lave, on la sèche et on la calcine.

Si dans le mélange d'alumine, de sel marin et de charbon, on fait passer un courant de chlore, l'alumine, en contact avec le charbon et en présence du chlore, perd son oxygène, qui s'unit au charbon pour former de l'oxyde

carbone, et se transforme en chlorure d'aluminium ; mais celui-ci, rencontrant le sel marin, se combine avec lui et produit du chlorure double d'aluminium et de sodium :



$$Al^2O^3 + NaCl + 3C + 3Cl = 3CO + (Al^2Cl^3, NaCl)$$

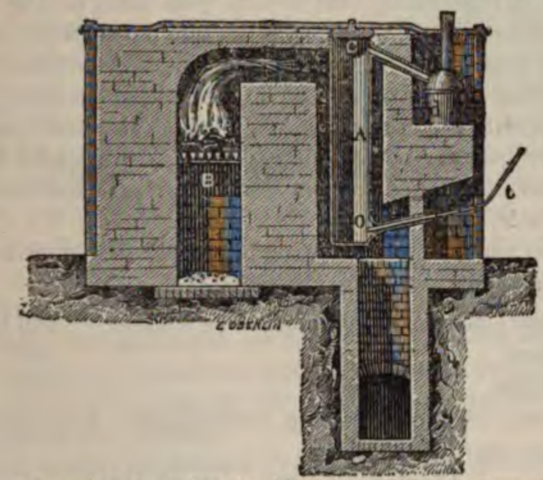


Fig. 60. — Four pour la préparation du chlorure double de sodium et d'aluminium.

L'appareil dont on se sert pour obtenir ces réactions (fig. 60) se compose d'un cylindre A en terre réfractaire, de $1^m,25$ de haut et de 18 à 20 centimètres de diamètre, que l'on peut chauffer au moyen d'un foyer B, placé latéralement. La flamme échauffe d'abord la partie supérieure de ce cylindre, et s'échappe par le col après en avoir rougi toutes les parties. Un trou O percé dans la paroi, à la partie inférieure du cylindre, reçoit l'extrémité d'un tuyau de plomb *t*, qui communique avec un appareil à chlore ; le chlorure double, qui se forme pendant l'opération, s'échappe par une ouverture *c*, pratiquée à la partie supérieure du cylindre, et vient se condenser dans un récipient conique en terre *d*.

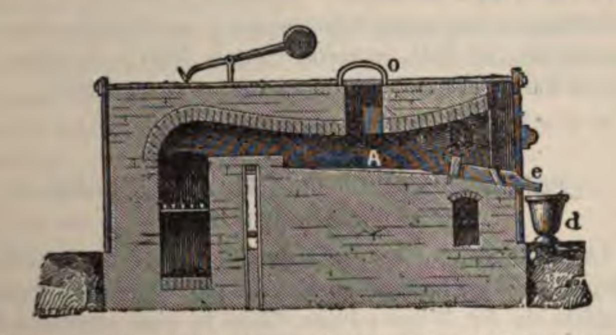


Fig. 61. — Four à réverbère pour la préparation de l'aluminium.

La décomposition du chlorure double d'aluminium et de sodium s'opère dans

un four à reverbère (fig. 61) disposé de façon à ce que la flamme, qui tout d'abord est employée à chauffer la sole et la voûte, puisse ensuite, pendant la réaction, être envoyée directement dans la cheminée, au moyen de deux carneaux ménagés dans l'autel. Ces conduits, fermés au moyen de registres au commencement de l'opération, sont ouverts plus tard, afin de livrer passage à la flamme, dont l'accès sur la sole est intercepté par un autre registre, à l'aide duquel on ferme l'ouverture comprise entre l'autel et la voûte. La sole A est elliptique et inclinée du côté opposé au foyer ; elle se termine par une rigole *e* en fonte par laquelle s'opère la coulée du métal, dans un vase *d*. Enfin, une ouverture, fermée par une porte de tôle, permet de brasser les matières; celles-ci sont introduites dans le four par un trou *o* pratiqué dans la voûte au niveau du milieu de la sole.

Lorsque le four est chauffé à blanc, on intercepte la flamme et on jette sur la sole le mélange suivant:

Chlorure double d'aluminium et de sodium	110 kilogr.
Sodium	40
Cryolithe	35

Il se produit une réaction très-vive, accompagnée d'un bruit sourd; cette réaction peut être exprimée ainsi :

$$Al^2Cl^3 . NaCl + 3Na = 4NaCl + 2Al.$$

Quand elle est terminée, on rétablit le passage de la flamme dans le four, afin de faire fondre les matières et de permettre à l'aluminium de se rassembler sur la sole. On fait d'abord écouler les scories (chlorure de sodium mélangé à du fluorure d'aluminium), puis l'aluminium qui est reçu dans un vase en fonte; on coule ensuite ce métal en lingots.

Avec le mélange précédemment indiqué, on obtient 10 kilogr. d'aluminium. Le métal ainsi obtenu a besoin d'être purifié ; à cet effet, on le maintient longtemps en fusion, dans un creuset, au contact de l'air, et on le brasse avec une sorte d'écumoire en fonte émaillée, afin de le débarrasser des scories ; on le coule, et on recommence deux ou trois fois la même opération pour éliminer complètement les scories qu'il a pu entraîner.

Le prix de l'aluminium a baissé d'une façon extraordinaire, grâce aux travaux de S[te]-Claire Deville ; en 1854, ce métal coûtait 3000 fr. le kilogr. ; en 1857, il était descendu à 300 fr. et aujourd'ui il ne vaut plus que 80 fr.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ALUMINIUM

Alun. — La substance, que les grecs appelaient *στυπτηρία* à cause de ses propriétés astringentes, et les latins *alumen*, n'est pas notre alun, mais très probablement le sulfate de fer. D'après Pline, l'alun le plus renommé était celui de Mélos ; selon Dioscoride, c'était l'alun schisteux. Voici comment, au dire de Pline, on cherchait à reconnaître la pureté de l'alun : « On fait tomber du suc de grenade sur l'alun ; si ce dernier noircit, c'est un signe de sa pureté; dans le

cas contraire, c'est un indice qu'il est falsifié. » D'après cette épreuve, l'alun des anciens semble bien n'avoir été que du sulfate de fer. En effet, le suc de grenade (acide tannique) ne noircit l'alun, qu'autant qu'il contient du fer, ce qui a presque toujours lieu pour l'alun naturel ; l'alun artificiel en est même rarement exempt. Beckmann, qui a écrit une dissertation sur l'alun des anciens, attribue la découverte de ce sel aux peuples de l'Asie ; mais à quelle époque, et comment eût-elle lieu ? c'est ce qu'on ignore complètement.

« On doit, dit Bergman, compter au nombre des plus anciennes fabriques d'alun, celle qui fut établie à Roche, ville de Syrie, connue aujourd'hui sous le nom d'Edesse ; c'est de là que l'on a dit *alun de Roche*, et cette expression a été si mal entendue, que quelques-uns croyent encore à présent qu'elle indique un sel tiré de la roche. Il y eut plusieurs de ces fabriques aux environs de Constantinople, et de la nouvelle Phocée, aujourd'hui Foglia-Nova, près de Smyrne. Plusieurs de ces fabriques étaient tenues à bail par des Italiens, qui, vers le milieu du XV[e] siècle, transportèrent cet art dans leur patrie avec d'autant plus d'ardeur que l'usage de l'alun devenait plus fréquent, et que pour l'acheter, ils étaient obligés de payer tous les ans des sommes considérables à la nation turque, la plus ennemie des chrétiens.

« Un marchand gênois, Bartholomé Perdix ou Pernix, qui avait été plusieurs fois à Roche, découvrit, le premier, une mine d'alun dans l'île d'Ischia, vers 1459, et y établit une fabrique. Dans le même temps, Jean de Castro, qui avait parcouru les fabriques de Constantinople, ayant vu à la Tolfa les houx qui croissaient sur les côteaux voisins de cette capitale de la Turquie, soupçonna une semblable mine, et la saveur des pierres confirma sa conjecture. Les essais des Génois réussissaient à Viterte et à la Volaterra ; ainsi, cette fabrication devint bientôt très considérable en Italie, et le pape Pie II n'y contribua pas peu en prohibant l'importation de l'alun d'Orient, et appliquant le produit de celui de l'Italie à la guerre contre les Turcs.

« Cet art ne fut cependant pas resserré dans les bornes de l'Italie : au XVI[e] siècle on établit à Alcmaron en Espagne, près de Carthagène, une manufacture d'alun qui subsiste encore actuellement.

« En 1544, il y en avait déjà plusieurs en Allemagne ; dans le nombre était celle que l'on voit encore aujourd'hui à Schwemsel en Misnie. Du temps d'Agricola, on fabriquait de l'alun à Commotan en Bohême.

« La première fabrique d'Angleterre fut établie du temps de la reine Elisabeth, à Gisborough, par Thomas Chalomer.

« Cet art passa plus tard en Suède ; des sept fabriques que l'on y voit aujourd'hui, aucune n'existait avant le XVII[e] siècle.

« La plus ancienne, celle qui fut bâtie en 1637 à Andrarum, ville de Scanie, a le droit de fabriquer l'alun à vingt-deux chaudières simples, ce qui revient à onze doubles.. ... »

Dans son traité *De Metallicis* publié en 1602, Césalpin décrit ainsi la fabrication de l'alun de Rome. « On fabrique l'alun avec une pierre, qui se rencontre près de Tolfa, sur le territoire de Rome. Cette pierre est blanche et molle, ou rougeâtre et dure ; de là deux espèces d'alun, le blanc et le rougeâtre. Après

avoir calciné cette pierre dans des fourneaux, on l'arrose d'eau pendant plusieurs jours, et on la fait bouillir dans de l'eau. Enfin, ayant séparé les immondices, on concentre les eaux-mères dans des chaudières. C'est ainsi que se forment les cristaux d'alun transparents et anguleux. »

Dès le XVIe siècle, on était parvenu en Allemagne à fabriquer l'alun au moyen des schistes alumineux ; ce procédé, utilisé tantôt en France et en Angleterre, ne put fournir qu'un alun un peu ferrugineux et toujours inférieur à l'alun de Rome, jusqu'au commencement de ce siècle ; à cette époque, Leblanc parvint à donner à l'alun ordinaire l'aspect et les qualités de l'alun de Rome. Si l'on fait cristalliser à la température ordinaire une dissolution aqueuse d'alun contenant en dissolution un peu d'alun basique, il se forme des cristaux cubiques. C'est pour cette raison que l'alun de Rome, obtenu au moyen de l'*alunite*, a presque toujours la forme cubique. Leblanc constata que, si l'on fait bouillir de l'eau et de l'alumine, on obtient, par l'évaporation de la liqueur filtrée, un magma que l'eau froide dissout en partie. La nouvelle dissolution fournit des cristaux cubiques, par une évaporation spontanée. Il fut ainsi conduit à traiter par l'alumine une dissolution froide d'alun ; elle donna des cristaux cubiques par l'évaporation spontanée. Une petite quantité d'alumine suffit pour produire cet effet ; un grand excès donnerait de l'alun aluminé. Darcet a vu de son côté, que l'alun cubique dissous dans de l'eau au-dessous de 40° ne s'altérait pas et pouvait être reproduit par la cristallisation. Mais si la température de l'eau est plus élevée, l'alun cubique se décompose, il y a précipitation d'alun aluminé, et la liqueur ne donne plus que des cristaux octaédriques. Ces expériences de Leblanc et de Darcet expliquent comment il se fait que les liqueurs provenant du lessivage de l'alunite, dans la fabrication de l'alun de Rome, donnent par évaporation de l'alun octaédrique ou de l'alun cubique. En effet, l'alun de Rome, qui est dissous en présence d'une grande quantité d'alumine, doit être de l'alun cubique. Quand, par l'évaporation, on a porté la liqueur à une température élevée, il y a dépôt d'alun aluminé, et l'alun devient octaédrique. Mais à mesure que la température baisse, l'alun aluminé se redissout, et on obtient de l'alun cubique.

On ignora pendant longtemps la composition de l'alun.

On savait cependant, d'après les travaux des alchimistes, que ce sel contenait de l'acide sulfurique.

Geoffroy et Hellot, en faisant digérer des argiles dans l'acide sulfurique, avaient obtenu des sels se rapprochant de l'alun. Pott, après avoir répété ces expériences, en avait conclu que la terre de l'alun est de nature argileuse, et Macquer, dans son mémoire sur l'argile, avait dit que la terre de l'alun est une argile pure.

En 1754, Margraff observa : 1° que les simples combinaisons de l'alumine, précipitée de l'alun par les alcalis, avec l'acide sulfurique ne formaient jamais que des cristaux sans consistance ; 2° que les argiles calcinées, traitées de même, donnaient des cristaux de même nature ; 3° que l'addition d'un alcali était indispensable pour former l'alun ; 4° que la terre de l'alun est une terre *sui generis*, et non pas de la chaux, comme Stahl et Neumann l'avaient cru.

Enfin, en 1797, Vauquelin prouva que l'alun est un sulfate double d'alumine et de potasse. « J'ai annoncé, dit-il, dans mon mémoire sur la leucite ou grenat blanc, que beaucoup de terres et de pierres naturelles devaient contenir de la potasse à l'état de combinaison ; et je me fondais alors sur l'impossibilité d'obtenir de l'alun solide et cristallisé en octaèdres, de la combinaison immédiate de l'acide sulfurique et de l'alumine purs, quelques précautions que l'on prît pour la débarrasser de l'excès d'acide. sans addition d'alcali.

« On avait reconnu, depuis longtemps, dans les fabriques d'alun, la nécessité de cette addition, surtout pour le traitement des eaux-mères, et l'on pensait que l'usage de la potasse se bornait, dans cette circonstance, à séparer l'excès d'acide qu'on croyait mettre obstacle à la cristallisation de l'alun. Cependant, la remarque faite par Bergman, que la soude ou la chaux, employées au lieu de potasse ou d'ammoniaque, dans le traitement des eaux-mères, ne favorisaient point la cristallisation de l'alun, aurait dû faire changer d'opinion sur la manière d'agir de la potasse et de l'ammoniaque. Ce savant chimiste avait aussi reconnu que plusieurs aluns, décomposés par l'ammoniaque, fournissaient souvent, par l'évaporation de leur eau de dissolution, de véritable sulfate de potasse, dont la base pouvait provenir, suivant lui, soit de la terre argileuse, dans laquelle des végétaux avaient été décomposés, soit des cendres ajoutées exprès, soit enfin d'un mélange fortuit pendant la calcination du minerai ; et il conclut de ces observations que les sulfates de potasse et d'alumine s'unissaient ensemble à l'état d'une espèce de sel triple.

« Quoique Bergman paraisse soupçonner que la potasse est nécessaire à la formation de l'alun, cependant il n'ose l'affirmer, comme il est facile de l'apercevoir par la suite de son discours ; ainsi cette question restait encore indécise. En effet, l'on voit, par un autre passage de sa dissertation, que Bergman retombe dans l'opinion commune, en bornant l'effet des alcalis à la saturation simple de l'excès d'acide contenu, suivant lui et tous les autres auteurs, dans les eaux alumineuses, et en regardant même les nouveaux sels que forment ces substances alcalines, comme des corps étrangers, moins nuisibles, à la vérité, que l'excès d'acide, mais qui cependant ne peuvent être vendus pour de l'alun.

« Si les alcalis n'avaient pour objet, dans le travail des lessives alumineuses, que d'enlever l'excès d'acide qu'on y suppose exister, il est évident que toute autre matière qui absorberait cet acide, pourrait servir au même usage ; mais l'expérience a démontré le contraire, et l'on sait, depuis longtemps, que cette propriété remarquable est réservée exclusivement à la potasse et à l'ammoniaque.

« Pour porter sur cet objet, encore obscur, la lumière de l'expérience, j'ai dissous, dans l'acide sulfurique très pur, de l'alumine également pure ; j'ai fait évaporer la dissolution plusieurs fois de suite, jusqu'à siccité, pour en chasser l'excès d'acide ; j'ai redissous, dans l'eau, le résidu sec et pulvérulent, et j'ai fait réduire la liqueur, à différents degrés de pesanteur, pour tâcher de saisir le point le plus favorable à la cristallisation ; mais, quelques précautions que j'aie prises, je n'ai pu obtenir qu'un magma, formé de lames salines sans consistance ni solidité. La dissolution ci-dessus, qui a constamment refusé de

donner seule de l'alun cristallisé, en a fourni sur le champ par l'addition de quelques gouttes de potasse en liqueur ; et comme j'avais employé des proportions convenables de ces deux substances, le reste de la dissolution a donné, jusqu'à la fin, de l'alun pur sans mélange de sulfate de potasse.

« Dans une autre portion de la même solution de sulfate d'alumine pur, j'ai mis la même quantité de carbonate de soude que celle de potasse que j'avais ajoutée à la première, et il ne s'est formé aucune cristallisation, même à l'aide de l'évaporation.

« La chaux et la baryte n'ont pas produit de meilleurs effets.

« Ces expériences ont commencé à me fortifier dans l'opinion ou j'étais, que ce n'était pas l'excès d'acide qui empêchait la cristallisation de l'alun, comme on l'a cru jusqu'ici, et que la potasse n'avait pas pour simple usage d'enlever cet acide, mais qu'elle y jouait un rôle important ; car, me suis-je dit, s'il en était ainsi, la soude, la chaux, la baryte et toutes les substances qui, par une force plus puissante, pourraient enlever cet acide à l'alun, devraient donner le même résultat. J'ai encore fait cet autre raisonnement, qui me paraissait péremptoire : si les alcalis, la potasse et l'ammoniaque ne font que de s'unir à l'acide surabondant à l'alun, les sulfates de potasse et d'ammoniaque ne doivent occasionner aucun changement dans l'alun acide pur ; mais si les alcalis entrent comme partie constituante de ce sel, et sont nécessaires à son existence, ils doivent produire les mêmes effets que la potasse ou l'ammoniaque pure.

« En conséquence, j'ai mis, dans une troisième portion de la dissolution de sulfate d'alumine, citée plus haut, quelques gouttes de dissolution de sulfate de potasse, et aussitôt il s'est formé de l'alun octaèdre ; le sulfate d'ammoniaque a présenté les mêmes phénomènes.

« Ce résultat appuyait de plus en plus mes premières idées ; cependant il n'en donnait pas encore une démonstration parfaitement à l'abri de toute objection, car il aurait pu arriver que les deux sels que j'ai employés eussent déterminé la cristallisation de l'alun en absorbant simplement l'acide superflu, dont ils sont très avides.

« Pour éclaircir ce fait possible, j'ai mêlé, dans la dissolution de sulfate d'alumine incristallisable, du sulfate acide de potasse, et j'ai obtenu une cristallisation aussi abondante qu'avec le sulfate de potasse neutre.

« Cette dernière expérience ne laisse donc plus de doute sur l'influence et la manière d'agir de la potasse et de l'ammoniaque dans la fabrication de l'alun ; d'ailleurs cette action acquiert plus de force par l'examen des aluns qui ont été formés par les procédés rapportés plus haut, qui y a démontré des quantités notables de sulfate de potasse et d'ammoniaque. »

La même année, Chaptal confirma les résultats énoncés par Vauquelin dans son *Analyse des quatre principales sortes d'alun connues dans le commerce*.

Au commencement de ce siècle, Chaptal créa en France la fabrication du sulfate d'alumine au moyen des argiles et de l'acide sulfurique. Ce sulfate d'alumine, mélangé à des sels de potasse (sulfate et chlorure) fournissait de l'alun de *toutes pièces*. Plus tard, la fabrication des sels ammoniacaux ayant pris une grande extension, on substitua le sulfate d'ammoniaque au sel de potasse dans la fabrication de l'alun.

GLUCINIUM.

La glucine a été découverte par Vauquelin, en 1798, d'abord dans l'*aigue-marine* ou le *béril*, et ensuite dans l'*émeraude*. « Le citoyen Haüy, dit-il dans son Mémoire lu à l'Institut le 26 pluviose an VI, ayant trouvé une conformité parfaite entre la structure, la dureté et la pesanteur du béril et de l'émeraude, m'engagea, il y a quelques mois, à comparer aussi ces deux pierres par les moyens chimiques, pour savoir si elles étaient composées des mêmes principes et dans des proportions semblables..............

« *Exp.* 1. — 100 parties de béril, réduites en poudre fine, ont été fondues avec 300 parties de potasse caustique; la masse refroidie a été délayée dans l'eau, et traitée par l'acide muriatique; la dissolution de la matière a été complète.

« On a fait évaporer à siccité la dissolution muriatique; vers la fin de l'évaporation la liqueur s'est prise en gelée; la matière desséchée a été délayée dans une grande quantité d'eau. Une partie de la matière a été dissoute; mais il est resté une poudre blanche grenue et transparente. Cette substance, rassemblée sur un filtre, lessivée avec beaucoup d'eau, et séchée au rouge, pesait 69 parties: elle avait toutes les propriétés de la silice.

« *Exp.* 2. — La liqueur, séparée de la silice, a été précipitée par le carbonate de potasse du commerce; le précipité, rassemblé et égoutté, a été traité avec une dissolution de potasse caustique. La plus grande partie de la matière s'est dissoute; il est cependant resté une certaine quantité de terre qui ne l'a pas été. Celle-ci, mise à part et séchée au rouge, avait une couleur brune grisâtre; elle pesait 9 parties. C'est dans ces 9 parties que réside notre terre nouvelle; nous y reviendrons plus bas.

« *Exp.* 3. — La dissolution alcaline de l'expérience précédente a été sursaturée avec l'acide muriatique jusqu'à parfaite dissolution, et celle-ci a été ensuite précipitée par le carbonate de potasse du commerce; le dépôt, lavé et séché au rouge, pesait 21 parties.

« Cette substance me parut alors de l'alumine pure. Nous verrons ce qu'il faut en penser, lorsque nous aurons examiné les propriétés de la nouvelle terre que j'ai annoncée.

« *Exp.* 4. — Les 9 parties de matière (*exp.* 2) restée après l'action de la potasse, et dans lesquelles j'ai annoncé l'existence de la terre nouvelle, ont été dissoutes dans l'acide nitrique, la dissolution évaporée à siccité, et le résidu redissous dans l'eau. La dissolution de cette matière ayant pris une couleur jaune-rougeâtre, qui indiquait la présence du fer, on y a mêlé une dissolution d'hydrosulfure de potasse; il s'y est formé un précipité noir très volumineux; on a chauffé la liqueur pour favoriser la réunion des parties, et on a ensuite décanté la liqueur claire et sans couleur. Le précipité noir ayant été calciné, il est devenu d'un rouge brun; il pesait une partie. Dissous dans l'acide muriatique, et la dissolution évaporée à siccité, a donné un très beau bleu lorsqu'on en a mis un

atome dans une dissolution de prussiate de potasse ; ce qui prouve que c'est de l'oxyde de fer.

« La liqueur de laquelle cet oxyde a été séparé, a été de nouveau soumise à l'évaporation à siccité ; et, quoiqu'elle n'eût pas de couleur auparavant, elle prit cependant vers la fin une couleur rouge, que le résidu conserva. Ce résidu ayant été abandonné pendant 24 heures dans une capsule, il se réduisit en une espèce de bouillie d'une couleur rouge-jaunâtre ; de l'eau froide versée dessus dissolvit toute la masse ; mais la dissolution était rouge et louche ; exposée sur un bain de sable chaud, il s'y forma bientôt des flocons rouges, et la liqueur devint claire comme de l'eau. Ces flocons, séparés avec soin, lavés et séchés, pesaient une demie-partie : c'était encore de l'oxyde de fer. Ce qui, avec la partie obtenue plus haut par l'hydrosulfure de potasse, donne une partie et demie de cette substance.

« *Exp*. 5. — La terre ainsi parfaitement dépouillée d'oxyde de fer, je l'ai séparée de l'acide nitrique par le moyen du carbonate de potasse ordinaire, et j'ai obtenu 12 parties d'une terre blanche, douce sous les doigts, et qui se dissolvait avec effervescence dans les acides.

« L'on voit que cette terre, en se séparant de l'acide nitrique, a absorbé 4 parties $^1/_2$ d'acide carbonique, puisque, sur 9 qui ont été mises en expérience, on en a retiré une et demie d'oxyde de fer, ce qui donne 7,5 pour la terre, lesquelles ont fourni 12 parties de carbonate. »

En analysant l'émeraude, Vauquelin y constata également la présence de la nouvelle terre.

C'est, ainsi que le dit Vauquelin, sur l'invitation de Haüy, qui, trouvant une conformité parfaite dans la structure, la dureté, la pesanteur spécifique du béril et de l'émeraude, ce qui lui avait soupçonné que ces deux minéraux devaient contenir le même principe, qu'il entreprit leur analyse. « C'est donc à la géométrie, écrit avec raison Fourcroy, que l'on doit en quelque sorte la source de cette découverte ; c'est elle qui en fournit la première idée, et l'on peut dire que sans elle la connaissance de cette terre nouvelle n'eût point été acquise de longtemps, puisque, d'après l'analyse de l'émeraude par M. Klaproth, et celle du béril par M. Bindheim, on n'aurait pas cru devoir recommencer ce travail sans les fortes analogies ou même l'identité presque parfaite que le citoyen Haüy avait trouvées par les propriétés géométriques entre ces deux fossiles pierreux.

« La première notion de l'existence et de la nature particulière de la glucine est venue au citoyen Vauquelin d'après la manière dont cette substance se comporte avec les réactifs, sa dissolubilité moins forte dans la potasse que celle de l'alumine, avec laquelle elle avait été confondue par MM. Bindheim et Klaproth, et même par le citoyen Vauquelin lui-même. Voyant qu'une portion de cette alumine extraite du béril présentait des résultats différents de ceux qu'offre ordinairement cette terre dans son traitement, il a examiné cette portion avec beaucoup de soin, et il a reconnu par des expériences nombreuses qu'elle différait véritablement, soit de l'alumine, dont elle se rapproche assez, soit des autres terres, auxquelles elle ressemble beaucoup moins qu'à la précédente. Il n'a

pu lui rester aucun doute sur ces différences. et par conséquent sur son existence particulière. puisque cette terre, traitée par les acides, les alcalis et les sels divers, lui a constamment présenté des caractères distinctifs, et puisqu'il y a trouvé surtout des attractions très différentes de celles des autres terres, spécialement de l'alumine avec laquelle elle s'est trouvée mêlée et confondue dans les analyses faites jusqu'ici sur l'émeraude et le béril, et vraisemblablement même sur d'autres pierres, dans lesquelles il y a lieu de croire qu'elle existe.

« Parmi les propriétés spécifiques et caractéristiques de cette nouvelle terre trouvée par le citoyen Vauquelin. celle qui nous a paru la plus capable de la faire distinguer étant la saveur sucrée qu'elle donne à ses combinaisons avec les acides, nous avons cru, d'après un travail fait par les citoyens Vauquelin, Guyton, Chaptal et moi sur le nom qu'elle pouvait recevoir, devoir adopter le mot *glucine*, tiré des mots grecs γλύκυς, *doux*, γλυκύ, *vin doux*, γλυκαίνειν, *rendre doux*. Cette dénomination nous a paru assez insignifiante pour aider la mémoire, en rappelant une propriété sensiblement différente de celles de toutes les autres terres... »

C'est, ainsi qu'on l'a vu dans le passage cité plus haut du mémoire de Vauquelin, par la propriété de la glucine de ne pas former d'alun avec l'acide sulfurique et la potasse, ainsi que le fait l'alumine, et par celle d'être soluble dans le carbonate d'ammoniaque, tandis que l'alumine ne l'est pas dans ce réactif, que Vauquelin a pu séparer cet oxyde des autres terres avec lesquelles elle est mélangée dans le béril et dans l'émeraude.

Davy, en 1808, chercha, mais sans y réussir, à décomposer la glucine par le courant voltaïque. C'est en 1828 seulement, que Wöhler parvint à isoler le glucinium, en décomposant le chlorure de glucinium par le potassium, c'est-à-dire en opérant de la même manière que pour l'aluminium. « La glucine. dit-il dans son mémoire, qui a servi à mes expériences, avait été retirée par moi-même du béril, et avait été dissoute dans le carbonate d'ammoniaque. Elle a été intimement mêlée avec du charbon et chauffée au rouge dans un courant de chlore sec. C'est H. Rose qui, le premier, a préparé de cette manière le chlorure de glucinium.

« Je l'ai obtenu sublimé en aiguilles blanches éclatantes, dont une partie, en tissu serré, remplissait un tube de verre d'un demi-pouce de diamètre logé dans un tube de porcelaine, et dont l'autre était fondue en une masse solide. Il se volatilise facilement et se liquéfie très vite à l'air. Il se dissout dans l'eau avec un violent dégagement de chaleur.

« Pour décomposer ce chlorure et obtenir le glucinium, on le place par couches dans un creuset de platine avec des morceaux aplatis de potassium. On fixe fortement le couvercle avec un fil, et on chauffe sur la lampe à esprit-de-vin. La réduction s'opère alors en un moment, et avec un si grand développement de chaleur que le creuset devient d'un rouge blanc. On le laisse refroidir complètement, et après avoir ôté le couvercle, on le renverse dans un grand verre d'eau. La masse grise fondue de chlorure de potassium et de glucinium se dissout avec un faible dégagement d'un gaz hydrogène fétide, et le glucinium se sépare en une poudre d'un gris noir qu'on jette sur le filtre, qu'on lave et qu'on dessè-

che. Le glucinium se présente en une poudre d'un gris foncé, qui a entièrement l'apparence d'un métal précipité en parties très divisées. Sous le brunissoir il prend un éclat métallique sombre. Comme à la chaleur violente à laquelle il est réduit, il n'éprouve aucune agglomération, on peut penser qu'il doit être très difficile à fondre. A une température ordinaire, il ne s'oxyde ni dans l'air ni dans l'eau, même lorsqu'elle est bouillante. »

M. Debray, pour préparer ce métal, place dans un tube de verre deux nacelles formées par une pâte de chaux et d'alumine ; dans l'une d'elles, il met du chlorure de glucinium, et, dans l'autre, du sodium. Il fait ensuite passer dans le tube un courant d'hydrogène allant du chlorure au sodium, puis il porte le tube au rouge ; la vapeur de chlorure de glucinium est entraînée par l'hydrogène, et arrive sur le sodium fondu. Lorsque l'opération est terminée, on trouve, dans la nacelle qui contenait le sodium, une matière noirâtre, volumineuse, formée de sel marin et de paillettes de glucinium. On fond ce produit sous une couche de sel marin, puis on le lave à l'eau afin de dissoudre le chlorure de sodium. On obtient ainsi le glucinium.

ZIRCONIUM

La zircone a été découverte par Klaproth, en 1789, dans le *Zircon* ou *Jargon* de Ceylan (silicate de zircone), et en 1795 dans *l'hyacinthe* de Ceylan.

Analyse du Jargon par Klaproth. — « J'ai fait rougir, dit Klaproth, 200 grains de jargon, réduits en poudre fine, dans le creuset d'argent pendant deux heures, avec quatre fois leur poids de soude caustique, et j'ai donné assez de chaleur pour que la masse puisse toujours rester en fusion. Etant refroidie, elle était très dure : je ne suis parvenu à la délayer dans l'eau qu'en l'arrosant souvent avec de l'eau bouillante. L'alcali paraissait avoir perdu entièrement sa causticité ; car cette dissolution avait le goût d'une faible dissolution de carbonate alcalin. L'ayant sursaturée et digérée avec l'acide muriatique, je n'ai pas observé qu'il se soit déposé de silice ; la partie non dissoute s'est déposée sur le filtre comme un sable fin ; après l'avoir fait sécher et rougir, elle pesa 172 grains.

« *b.* Le résidu, traité de nouveau avec quatre parties de soude caustique, a donné une masse poreuse très compacte, qui, après avoir été digérée avec l'acide muriatique, a laissé un résidu de 148 grains.

« *c.* Je les ai traités encore une fois avec 4 parties de soude caustique, et ensuite avec de l'acide muriatique. Il a resté encore 127 grains.

« *d.* Ce procédé, répété pour la quatrième fois, a laissé 97 grains.

« *e.* N'ayant plus de soude caustique, j'ai préparé de la potasse caustique pure. J'ai mêlé les 97 grains avec six fois leur poids de potasse, et les ai fait rougir aussi fortement que possible pendant plusieurs heures ; mais ce mélange a toujours resté en une fusion épaisse. La masse refroidie ne s'est pas facilement dissoute dans l'eau. L'ayant sursaturée et digérée avec l'acide muriatique, la dissolution totale du jargon s'est opérée cette fois-ci.

« *f*. J'ai réuni toutes les dissolutions : ce mélange formait une liqueur transparente un peu trouble, dans laquelle nageaient de petits flocons légers ; je l'ai saturé avec du carbonate de potasse ; la terre qui s'en est séparée a rendu la liqueur laiteuse. L'ayant jetée sur un filtre, elle s'y est rassemblée comme de la colle d'amidon, et s'est desséchée en grumeaux vitreux d'une couleur blanchâtre, passant au vert grisâtre. La liqueur, ainsi que l'eau de lavage séparée de cette terre, ayant été évaporée, a encore déposé une petite quantité de terre que j'ai rassemblée et ajoutée à la précédente.

« *g*. J'ai traité la moitié de ce précipité, qui contenait les parties constituantes du jargon dans un état privé de leur forte attraction naturelle, avec une once d'acide muriatique. Après l'avoir fait digérer fortement, j'ai obtenu une dissolution jaunâtre qui était trouble ; je l'ai étendue de beaucoup d'eau : la partie insoluble s'est déposée peu à peu. Après avoir décanté la liqueur, j'ai traité le résidu avec une égale quantité d'acide muriatique ; j'ai filtré, et j'ai fait sécher le résidu insoluble.

« *h*. Comme mon but principal était de savoir s'il y avait de la terre calcaire dans cette dissolution, j'ai précipité ce muriate par l'ammoniaque. Il s'est fait un précipité léger qui ressemblait à un mélange transparent. La liqueur qui en fut séparée n'a été troublée ni par le carbonate d'ammoniaque, ni par le carbonate de potasse ; cela prouve qu'il n'y avait point de terre calcaire ; ce qui a encore été constaté par plusieurs autres réactifs.

« *i*. J'ai traité l'autre moitié du précipité *g* avec trois fois son poids d'acide sulfurique, et j'ai distillé à siccité. Ensuite j'ai délayé le résidu dans l'eau, et j'ai séparé la partie non dissoute. La dissolution de ce sulfate, traitée par les réactifs convenables, s'est comportée comme la dissolutian précédente faite avec l'acide muriatique.

« *k*. J'ai calciné la terre restée des deux dissolutions *g* et *i* ; elle a pesé 86 grains et demi, et avait l'aspect d'un sable fin ; je l'ai fait rougir dans le creuset d'argent avec 4 parties de carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'elle fût entrée en fusion. La masse était encore dure et difficile à dissoudre dans l'eau ; il s'en est séparé une terre lourde, fixe, et pour ainsi dire tenace, qui, étant rassemblée et rougie, a pesé 28 grains et demi.

« *l*. J'ai divisé la liqueur alcaline qui était claire et incolore, en deux parties. J'en ai saturé une partie avec de l'acide muriatique ; il s'en est séparé une terre blanche mucilagineuse, qui était très volumineuse, dont il ne s'est rien dissous dans un excès d'acide. J'ai étendu l'autre moitié d'une grande quantité d'eau ; la liqueur, sursaturée d'acide muriatique, est restée claire et transparente ; cela m'a persuadé que cette terre était de la silice pure, dont la quantité s'élevait à 58 grains, en déduisant les 28 grains et demi de terre qui étaient restés dans l'expérience *k*, des 86 grains et demi de terre fondue avec le carbonate de potasse.

« *m*. J'ai fait bouillir les 28 grains et demi de terre de l'expérience *k*, insoluble dans la potasse, avec une grande quantité d'acide nitro-muriatique. Il est resté un résidu qui, ayant été rougi, a pesé 16 grains.

« *n*. J'ai fait rougir pendant quelques heures ces 16 grains avec six fois leur poids de carbonate de potasse. Ensuite j'ai délayé cette masse dans l'eau, et j'ai

filtré la dissolution ; je l'ai saturée avec l'acide sulfurique, cela ne l'a point troublée ; mais l'ayant fait évaporer à siccité, et ensuite dissoute dans l'eau, il s'est déposé 3 grains de silice.

« *o*. J'ai fait bouillir le résidu de la dissolution *n* avec de l'acide nitro-muriatique. La terre s'est beaucoup gonflée, elle est devenue comme une gelée, et la liqueur a pris une couleur verdâtre. J'ai étendu la dissolution avec de l'eau ; je l'ai filtrée, et l'ai mêlée avec la dissolution nitro-muriatique de l'expérience *m*, et j'y ai ajouté du prussiate de potasse. Le précipité était d'un vert gris ; l'ayant fait rougir, il n'a pesé qu'un demi grain, que l'on peut évaluer à un quart de grain d'oxyde de fer.

« *p*. La partie terreuse, que l'acide nitro-muriatique tenait encore en dissolution, précipitée par le carbonate de potasse, avait une couleur blanche ; elle s'est comportée de même que la terre obtenue des premières dissolutions.

« *q*. Le restant de la terre non décomposé pesait encore 5 grains ; je l'ai considérée comme un reste de jargon non attaqué, mais qui était en trop petite quantité pour être analysé.

« Maintenant j'ai passé à l'examen de la partie terreuse du jargon dissoute dans l'acide.

« *a*. La dissolution du sulfate *i* devait, suivant tous les principes, contenir ou de l'alumine, ou de la magnésie, ou bien un mélange de ces deux terres. Cependant elle n'avait point le goût d'alun ou de sulfate de magnésie, car on ne pouvait la distinguer du goût de l'acide sulfurique, excepté qu'elle était astringente. J'ai essayé à faire cristalliser cette dissolution ; à cet effet, je l'ai fait rapprocher, j'y ai ajouté une suffisante quantité de carbonate de potasse, et j'ai attendu pour voir s'il se formait des cristaux d'alun. En la faisant évaporer, il s'est, à la vérité, déposé une croûte cristalline d'un blanc de lait, qu'on ne peut cependant pas regarder comme de l'alun, mais comme du sulfate de potasse mêlé d'une petite quantité de la terre tenue en dissolution.

« *b*. Pour pouvoir faire encore beaucoup d'essais, j'ai redissous ce dépôt salin dans l'eau ; et pour avoir toute la partie terreuse du jargon, j'ai fait dissoudre, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, la partie de terre précipitée par l'ammoniaque du muriate *g*, ainsi que celle précipitée par le carbonate de potasse dans la dissolution nitro-muriatique *p*, et je les ai réunies à la dissolution précédente.

« *c*. Voulant reconnaître la partie métallique du jargon, je n'ai employé que le prussiate de potasse. Par la première quantité que j'y ai mise, il s'est fait un précipité vert d'olive sale ; mais par une plus grande quantité, le précipité est devenu d'un bleu foncé ; après qu'il se fût déposé, je l'ai lavé et rassemblé : il pesait 3 grains ; mais on ne peut y évaluer le fer qu'au quart, c'est-à-dire à trois quarts de grain.

« *d*. Après cela, j'ai saturé la dissolution sulfurique avec du carbonate de potasse cristallisé ; la terre qui s'est précipitée a rendu la dissolution laiteuse. Je l'ai soumise, encore humide, aux expériences suivantes :

« *e*. Mise dans l'acide sulfurique affaibli, et chauffée légèrement, elle s'est dissoute sans faire effervescence, quoique je l'eusse précipitée par le carbonate

de potasse, ce qui prouve que cette terre n'a aucune affinité avec l'acide carbonique. L'acide sulfurique dissout cette terre très abondamment; j'ai donc continué d'y ajouter de la terre jusqu'à ce que la dernière quantité ait rendu la dissolution trouble, ce qui a disparu en ajoutant un peu d'acide sulfurique; en sorte que la dissolution est redevenue très claire. Après le refroidissement, elle s'est prise en gelée blanche opaque; j'y ai ajouté un peu d'acide sulfurique, et l'ai mise à une douce chaleur; le tout s'est redissous, et ne s'est plus figé en refroidissant. L'ayant laissée à une douce chaleur sans l'agiter, j'ai trouvé, au bout de quelques jours, que la plus grande partie s'était cristallisée en petits groupes formés par des prismes quadrangulaires aplatis, dont les rayons partaient tous d'un centre commun et se terminaient en pointe aigue. Ils n'étaient pas aussi acides, mais ils laissaient, de même que la dissolution, un goût astringent; ils se dissolvaient dans l'eau en perdant leur transparence. Leur dissolution a donné encore quelques grains cristallisés, et ensuite elle s'est épaissie en masse informe.

« *f*. L'acide acéteux, concentré par la gelée, dissout cette terre très facilement, et acquiert le même goût. Cette dissolution se dessèche en un résidu pulvérulent qui reste sec à l'air.

« *g*. J'ai mis une certaine quantité de la terre du jargon, encore humide, dans une dissolution de potasse caustique, et je l'ai fait bouillir. La terre s'est divisée en flocons légers, mais elle n'a pas été dissoute.

« *h*. Toutes ces expériences prouvent que cette terre diffère beaucoup de l'alumine. Le goût de ce sulfate avait déjà fait connaître que ce ne pouvait être de la magnésie; mais le manque total d'affinité de cette terre pour l'acide carbonique l'a encore constaté plus efficacement. Cependant, pour ne rien laisser échapper, j'en ai fait dissoudre une certaine quantité dans l'acide sulfurique; j'ai saturé la dissolution à chaud avec la craie, et, après le refroidissement, j'ai filtré la liqueur; mais ni la saveur ni les réactifs n'ont pu y démontrer la moindre trace de magnésie.

« *i*. Cette terre, essayée au chalumeau avec du phosphate de soude, n'a pas voulu s'y dissoudre; elle est restée intacte dans la perte vitreuse et claire. Fondue dans la petite cuiller d'argent avec le carbonate de soude, elle n'a pas été attaquée; mais dans le verre de borax elle s'est dissoute totalement peu à peu, et la perte qui en a résulté était parfaitement claire et incolore.

« D'après ces connaissances des propriétés de la terre du jargon, je crois pouvoir la considérer comme une nouvelle terre simple particulière, et je lui donne le nom de *circone* (*terra circonia*), jusqu'à ce qu'on l'ait rencontrée dans d'autres pierres, et qu'on y ait découvert des propriétés qui puissent lui procurer une meilleure dénomination. »

Vauquelin, en 1797, retira la zircone des *hyacinthes* d'Expailly, étudia ses propriétés, ainsi que celles de ses principaux sels.

Davy, en 1808, essaya inutilement de décomposer la zircone par le courant voltaïque.

Ce fut Berzélius qui, en 1825, parvint le premier, à isoler le zirconium, en réduisant le fluorure double de zirconium et de potassium. Il opérait dans des

tubes en fer de $^1/_4$ de pouce de diamètre intérieur, et de 1 pouce $^1/_4$ de longueur, dont l'une des extrémités était fermée, et l'autre munie d'un couvercle. Dans ces tubes, il mêlait le fluorure double de zirconium et de potassium avec du potassium, fermait le couvercle, renfermait le tube dans un creuset de platine, et chauffait l'appareil ainsi disposé avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Après le refroidissement, il retirait le tube du creuset, ôtait le couvercle et mettait le tube dans l'eau distillée.

« Il tomba du tube, dit Berzilius, une poudre noire à fur et à mesure que le sel se dissolvait, et en même temps il se dégagea une quantité peu considérable de gaz hydrogène... Le zirconium obtenu de cette manière se dépose assez facilement. Il supporte le lavage à l'eau sans s'oxyder. Lavé et séché, il forme une poussière noire ressemblant à du charbon, laquelle ne se laisse ni comprimer ni se polir comme un métal. »

En 1866, M. Troost a fait connaître d'autres modes de préparation de ce métal, qui le fournissent dans trois états différents : à l'état cristallin, à l'état graphitoïde et à l'état amorphe. On chauffe dans un creuset de charbon de cornue du fluozirconate de potassium avec une fois et demie son poids d'aluminium, à une température voisine de la fusion du fer.

Après refroidissement, l'aluminium en excès est recouvert de lamelles cristallines, serrées comme les feuillets d'un livre. Débarassées de l'aluminium par l'acide chlorhydrique étendu, ces lamelles renferment 1,3 p. 100 d'aluminium et 0,56 de silicium; ce n'est donc pas du zirconium pur.

Franz a obtenu de la même manière des lames métalliques renfermant 1 p. 100 d'aluminium et 0,17 de silicium.

La décomposition du zirconate de soude par le sodium fournit du zirconium graphitoïde.

Le zirconium amorphe s'obtient par l'action du sodium au rouge sur les vapeurs du chlorure de zirconium, ou bien par l'action du sodium ou du magnésium sur le chlorure double de zirconium ou de sodium. L'opération s'effectue dans un creuset.

CHAPITRE V

LES MÉTAUX SPECTROSCOPIQUES

Cœsium. — Rubidium. — Thallium. — Indium. — Gallium.

METAUX SPECTROSCOPIQUES.

Lorsqu'on fait passer à travers un prisme un mince faisceau de rayons solaires, ce faisceau est dévié vers la base du prisme ; si on le reçoit sur un écran blanc, on voit qu'il s'étale en éventail perpendiculairement aux arêtes du prisme, et que son image est colorée des nuances les plus vives se succédant d'une extrémité à l'autre. Les divers rayons colorés qui composent par leur réunion la lumière solaire se séparent, dans cette expérience, suivant le degré de leur réfrangibilité propre. Newton a distingué dans le spectre solaire sept couleurs principales qui sont, en commençant du côté de la base du prisme :

Violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge.

Si on observe le spectre solaire avec attention, on reconnaît qu'il est strié transversalement d'une multitude de raies très fines, sombres ou complètement noires, qui se comptent par centaines. Ces raies sont réparties irrégulièrement dans toute l'étendue du spectre, mais elles y occupent toujours la même position relative.

Ces raies représentent les rayons de lumière qui ont été absorbés par l'air atmosphérique, et elles correspondent par conséquent à des solutions de continuité dans la série des réfrangibilités successives.

Si on examine le spectre des lumières artificielles, telles que la flamme d'une lampe, d'une bougie, ou d'un bec de Bunsen, on remarque :

1° Que leur spectre est continu, c'est-à-dire qu'on n'y rencontre aucune raie obscure comme dans le spectre solaire ;

2° Que si on interpose dans ces flammes des vapeurs métalliques, on obtient un spectre discontinu formé de raies *brillantes*, présentant la couleur du spectre aux points où elles apparaissent ;

3° Que ces raies brillantes varient en nombre et en position suivant la nature

des métaux interposés, et que par conséquent elles peuvent servir à caractériser la présence de ces métaux ;

4° Que ces raies brillantes peuvent être converties en raies obscures entièrement semblables à celles du spectre solaire, en faisant jaillir devant la flamme qui les a produites une autre flamme à spectre continu d'une intensité plus considérable.

C'est sur ces observations que MM. Kirchhoff et Bunsen ont fondé une méthode d'analyse qualitative d'une sensibilité extrême, à laquelle on a donné le nom d'*analyse spectrale*.

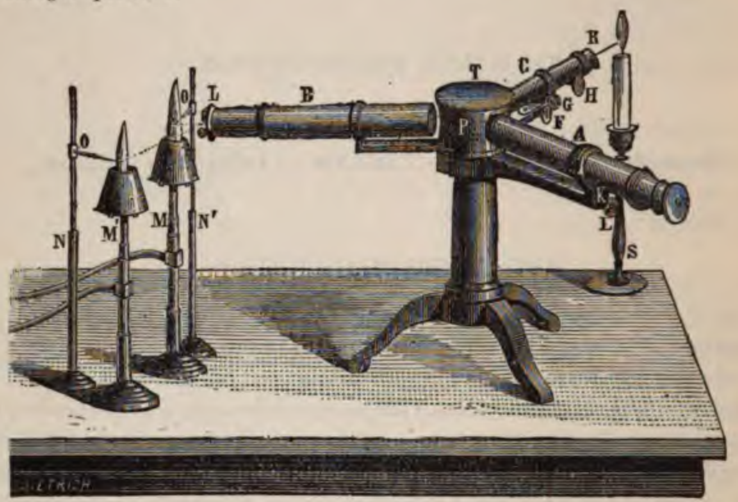


Fig. 62. — Spectroscope.

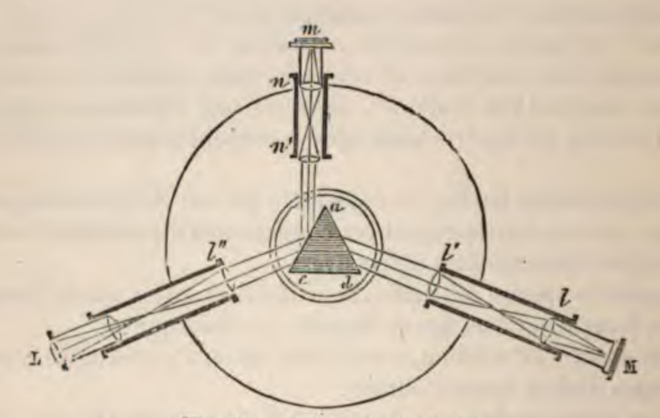


Fig. 63. — Spectroscope (plan).

L'instrument qui sert dans ces opérations se nomme *spectroscope* ; il est composé :

1° d'une mire M. (fig. 63) formée par une plaque de métal partagée par une fente verticale susceptible de s'élargir ou de se retrécir à volonté au moyen d'une vis ; la moitié de cette fente est recouverte par un petit prisme à réflexion totale, ce qui permet de faire entrer à la fois dans la lunette des rayons émanant de deux sources lumineuses différentes. Devant cette mire on place une source lumineuse ;

2° d'un système de lentilles *l l'* destiné à convertir en rayons parallèles les rayons divergents envoyés par la mire ;

3° d'un prisme *abc*, en flint, placé dans une position telle que la déviation soit minimum par rapport aux rayons qui viennent frapper sa surface ;

4° d'une lentille *l''* qui reçoit le faisceau de lumière décomposée et qui donne à son foyer une image du spectre ;

5° d'une loupe L qui permet de mettre au point et d'observer nettement cette image ;

6° d'un micromètre *m* présentant un grand nombre de divisions équidistantes et numérotées ;

7° d'un système de lentilles *n* et *n'* placés de façon à donner une image grossie du micromètre.

Les rayons qui viennent du micromètre sont rendus parallèles par les lentilles *n* et *n'*, puis réfléchis à la surface du prisme sans y subir de décomposition, et enfin renvoyés dans la direction même du tube oculaire. On peut, à l'aide d'un bouton, faire concourir l'image du micromètre au même point exactement que l'image du spectre.

Le prisme *abc* est recouvert d'un tambour noirci intérieurement et percé de trois ouvertures circulaires correspondant aux tubes A, B, C. (fig. 62).

Pour se servir de cet appareil, on éclaire la mire au moyen d'une bougie ou d'une lampe à essence que l'on place devant le tube C, puis on dispose devant le tube B un brûleur Bunsen qui donne un spectre continu d'une intensité lumineuse très faible, mais dont la flamme a une température très élevée. On regarde alors par l'oculaire et on met au point ; on voit distinctement le spectre du bruleur et l'image du micromètre qui divise ce spectre en parties équidistantes et numérotées. On introduit ensuite dans le bruleur un fil de platine trempé dans une solution de chlorure de sodium ; on observe la raie D du sodium et on la fait coïncider avec la 100e division du micromètre, lequel est divisé en 300 parties.

Ceci fait, on introduit dans la flamme le fil de platine qu'on se propose d'employer afin de constater qu'il ne produit aucune raie, puis on le plonge dans la dissolution métallique que l'on veut analyser. L'eau s'évapore, le sel se vaporise ensuite et fait naître dans le spectre les raies caratéristiques de la substance volatilisée. On inscrit alors sur une échelle dessinée sur du papier, dont les divisions correspondent à celles du micromètre, la position des raies observées.

Il faut introduire dans la flamme le corps que l'on veut étudier sous la forme d'un sel volatil, tel que les chlorures par exemple. Si on veut examiner un minéral, il faut commencer par l'attaquer au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide fluorhydrique ; on place ensuite la matière sur le fil de platine recourbé en boucle.

Ce ppocédé d'analyse est extrêmement sensible. « Nous avons fait détoner, disent Kirchhoff et Bunsen, 3 milligrammes de chlorate de soude, mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz ; la pièce dans laquelle s'est faite l'expérience mesure environ 60 mètres cubes.

« Après quelques minutes, la flamme, se colorant en jaune fauve, présenta avec une grande intensité la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complètement qu'après dix minutes. D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne contenait en suspension qu'un vingt-millionième de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très commodément la réaction, et que, pendant ce temps, la flamme emploie 50 centimètres cubes ou 0 gr.,0647 d'air ne contenant qu'un vingt-millionième de milligramme de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très distinctement la présence de moins d'un trois-millionième de milligramme de sodium ».

Le spectroscope peut déceler très facilement les métaux suivants :

Sodium, potassium, rubidium, cœsium, lithium, strontium, baryum, calcium, thallium, indium.

L'observation des raies du spectre permet de constater très nettement, d'après M. Grandeau, la présence des quantités suivantes des divers métaux alcalins et alcalino-terreux.

Métal	*Sel employé*	*Poids du sel appréciable à l'œil*
Sodium	Chlorate de soude	0,000.000.3
Lithium	Chlorate de lithine	0,000.009
Calcium	Chlorure de calcium	0,000.01
Cœsium	— de cœsium	0,000.05
Strontium	— de strontium	0,000.06
Rubidium	— de rubidium	0,000.2
Potassium	— de potassium	0,001
Baryum	— de baryum	0,001

Le sodium donne une raie jaune correspondant exactement par sa position avec la raie obscure D du spectre solaire. Le potassium fait naître deux raies principales, l'une rouge, l'autre violette.

Le lithium donne une raie orangée et une raie jaune très faible ; le strontium, quatre raies rouges, une jaune et une bleu ; le baryum, une dizaine de raies et de bandes entre le rouge et le bleu ; le calcium, des bandes orangées et jaunes, ainsi qu'une raie verte.

L'analyse spectrale a fait découvrir les métaux suivants :

Le rubidium, qui produit deux raies rouges et deux raies violettes ;

Le cœsium, qui fait naître deux raies bleues ;

Le thallium, qui donne une seule raie verte très brillante ;

L'indium, qui donne une raie bleue et une raie violette ;

Le gallium, qui produit deux raies violettes ;

Enfin quelques métaux nouveaux ont été annoncés, mais cependant leur existence n'est pas encore certaine ; ce sont :

Le décipium et le philippium	indiqués	par M. Delafontaine.
Le mosandrum	—	par M. Smith.
L'itterbium	—	par M. Marignae.
Le scandium	—	par M. Nilson.
L'holmium et le thullium	—	par M. Clève.
Le samarium	—	par M. Lecoq de Boisbaudran.

La méthode spectroscopique s'applique très bien aux métaux alcalins ou terreux, mais lorsqu'on veut l'étendre aux autres métaux peu volatils, tels que le plomb, le cuivre, l'argent, etc., leur spectre est continu par ce que la chaleur du brûleur Bunsen n'est pas suffisante pour les volatiliser. Si on emploie une source calorifique plus considérable pour obtenir leur volatilisation, il se forme un système de raies si compliqué qu'il devient difficile de se servir de ce caractère pour déterminer leur présence. Ainsi le fer fait naître plus de 60 raies disséminées dans toutes les parties du spectre, le nickel en fournit 30, le cobalt, 60, etc.

Cependant certains métaux peuvent encore être caractérisés par quelques-unes des raies qu'ils produisent, tels sont :

L'argent qui donne, entre autres, deux raies vertes très lumineuses ;

Le cuivre qui donne un groupe de bandes rouges et un groupe de raies vertes ;

La zinc, qui produit des bandes bleues.

Si on interpose entre la fente du spectroscope et le brûleur Bunsen dans lequel on volatilise un sel de sodium, une flamme d'alcool salé, on voit immédiatement une raie noire venant prendre la place de la raie jaune caractéristique du sodium. La vapeur incandescente du sodium absorbe donc précisément les rayons qu'elle est capable d'émettre ; elle est pour eux complètement opaque. Ce singulier effet se produit pour tous les autres corps ; les vapeurs incandescentes absorbent donc les rayons qu'elles émettent, c'est-à-dire ceux qui forment les raies brillantes de leur spectre. C'est l'application aux gaz incandescents de la loi de la chaleur rayonnante, à savoir, que le pouvoir émissif est égal au pouvoir rayonnant. Pour démontrer cette loi, on forme le spectre à raies brillantes d'une vapeur incandescente, puis on fait passer à travers cette vapeur les rayons d'une source plus intense, rayons solaires, lumière Drummond, etc. ; et on voit aussitôt des raies sombres venir remplacer les raies brillantes ; on dit alors qu'on a formé le *spectre inverse* ou *renversé* de la vapeur.

Une flamme contenant à la fois les vapeurs d'un grand nombre de métaux fournira donc un spectre strié par une infinité de lignes obscures dues à l'inversion de chacune des raies brillantes, à condition qu'on produise derrière la vapeur lumineuse un spectre continu très intense.

Si on suppose le Soleil constitué par un noyau solide incandescent à spectre continu, entouré par une masse gazeuse (photosphère) renfermant des vapeurs diverses, qui donnerait un spectre sillonné d'une multitude de raies brillantes, la lumière du noyau ne pouvant arriver jusqu'à la terre qu'après avoir traversé

la lumière de la photosphère, celle-ci absorbera certains rayons, et le spectre sera sillonné de raies noires.

Le spectre de la photosphère sera donc renversé, c'est-à-dire que ses raies brillantes paraîtront obscures. Les rayons absorbés étant précisément ceux que ces vapeurs incandescentes peuvent émettre, on a ainsi leur spectre renversé.

M. Kirchhoff a reconnu dans ce spectre les raies caractéristiques de diverses substances avec leur position et leur aspect, et il en a conclu que ces substances existent dans les vapeurs de la photosphère.

On a donc pu effectuer à l'aide du spectroscope l'analyse qualitative de l'enveloppe solaire, et on a reconnu qu'elle contient les corps suivants : hydrogène, sodium, potassium, calcium, baryum, strontium, magnésium, aluminium, fer, cobalt, nickel, manganèse, zinc, plomb, cuivre, titane, cadmium, cérium et uranium.

Kirchhoff et Bunsen ont eu des prédécesseurs qui leur ont frayé la voie, et on peut dire, sans chercher à amoindrir la gloire des deux chimistes allemands, qu'ils n'ont pas inventé de toutes pièces l'analyse spectrale ; des observations importantes avaient déjà été faites avant eux. Cependant il est juste de reconnaître que c'est Bunsen par la découverte du cœsium et du rubidium, Kirchhoff par celle des métaux terrestres dans l'atmosphère solaire qui l'ont constituée et rendue populaire.

Thomas Melwill, en 1752, observa quelques flammes colorées à l'aide du prisme. Il remarqua que le spectre de la flamme de l'alcool salé ne présentait guère qu'une couleur, le jaune, et que le contour des objets éclairés avec cette flamme n'apparaissait pas irisés ; l'alcool chargé de nitre ne jouissait pas de la même propriété, et le vert du spectre qu'il fournissait était beaucoup plus développé.

Ce fut Wollaston qui, en 1802, découvrit les raies du spectre solaire. Il examinait le spectre de la flamme d'une chandelle ; en observant la partie bleue de cette flamme, à travers une fente suivie d'un prisme, il obtint cinq images de la fente, c'est-à-dire un spectre discontinu et composé des bandes des flammes carbonées et de la raie du sodium.

En 1815, Fraünhofer décrivit de nouveau, avec la plus grande précision, les raies noires du spectre. Il choisit les huit principales d'entre elles et les désigna par les huit premières lettres de l'alphabet. Les trois premières sont dans le rouge, A dans l'extrémité la plus sombre, C près de l'orangé ; la raie D occupe la partie la plus éclatante entre l'orangé et le jaune ; E est située entre le jaune et le vert ; F au milieu du vert ; G sépare l'indigo du bleu ; la double raie H est située dans le violet extrême, elle se détache sur un fond peu lumineux et n'est visible que lorsqu'on se place dans une obscurité complète. Entre les raies principales se trouvent toutes les autres, qu'il est plus facile ainsi de retrouver et de désigner.

En 1822, Herschell décrivit brièvement les spectres obtenus en introduisant dans la flamme de l'alcool, et à l'état pulvérulent, du chlorure de strontium, du chlorure de potassium, du chlorure de cuivre, du nitrate de cuivre et de l'acide borique. « Un peu plus tard, dit M. Salet, il insista sur la spécificité des

spectres ; il décrivit les couleurs dues aux sels de soude, de potasse, de chaux, de strontiane de lithine, etc., et remarqua que les chlorures permettent d'obtenir de meilleurs résultats à cause de leur volatilité. Il ajouta que : « dans bien des cas les couleurs ainsi communiquées aux flammes par les diverses bases, fournissent un moyen sûr et commode pour en découvrir de très petites quantités ». Les bases elles-mêmes chauffées violemment dans la flamme de Drummond (chalumeau à alcool alimenté par l'oxygène) lui donnèrent un spectre continu, où il retrouva avec un éclat supérieur les rayons particuliers qui apparaissent dans les flammes colorées par leurs sels, « nul doute par conséquent que ces teintes ne proviennent des molécules de la matière colorante réduite en vapeur et en état de violente ignition ».

A la même époque, Talbot exprimait des idées analogues : La flamme du soufre et du nitre, disait-il, contient un rayon rouge qui me paraît d'une nature remarquable. Il paraît posséder une refrangibilité déterminée et être aussi caractéristique pour les sels de potasse que le rayon jaune pour les sels de soude, bien que son peu d'éclat nécessite pour le découvrir l'emploi du prisme. Si donc cela était, partout où un rayon homogène d'une couleur déterminée apparaît dans une flamme, ce rayon indiquerait la formation ou la présence d'un composé chimique défini... et un simple regard jeté sur le spectre prismatique d'une flamme, nous apprendrait l'existence dans cette flamme de substances qu'on ne pourrait découvrir autrement que par une laborieuse analyse chimique ». Parlant ensuite des spectres de la strontiane et de la lithine, dont les composés colorent les flammes en rouge, il ajoute : « Je n'hésite pas à dire que l'analyse par le prisme permet de distingner les plus minimes portions de ces deux substances l'une de l'autre, avec autant de certitude, sinon plus, qu'aucune méthode connue ».

« L'analyse spectrale était née, dit M. Salet, à qui nous empruntons la plupart de ces renseignements historiques ; on pourrait croire,d'après ces extraits, qu'elle allait prendre un rapide essor ; il n'en est rien, et, par une circonstance singulière, ce fut son extrême délicatesse qui s'opposa à son développement.

« Partout Talbot retrouvait la raie jaune du sodium, et il ne pouvait pas croire que le sodium fût partout ; il la rencontrait dans la flamme du soufre, dans celle de l'alcool étendu ; il suffisait pour la produire de placer du bois, du papier, de l'ivoire dans la flamme du gaz. Le seul principe commun à tous ces corps est l'eau ; c'était sans doute l'eau qui produisait la ligne jaune. Mais comment la coloration de la flamme peut-elle durer si longtemps ? Une particule de chlorure de calcium, placée sur la mèche d'une lampe à alcool, produit des rayons verts et rouges, pendant toute une soirée sans subir de diminution sensible, n'est-ce pas là une simple action de présence ? Ce terme seul annonce que l'on était rejeté dans toutes les incertitudes ».

Charles Weatstone, en 1835, montra que le spectre des étincelles électriques tirées entre les différents métaux sont différents ; qu'ils sont caractéristiques pour chaque métal et qu'ils sont identiques quand on fait éclater l'étincelle dans l'air, dans l'hydrogène, et même dans le vide. L'étincelle électrique est donc due à la volatilisation et non à la combustion de la matière des pôles. « On a donc là, dit

Weatstone, un moyen de caractériser les éléments métalliques plus facile que l'examen chimique, et qui pourra dans la suite être employé utilement ».

En juin 1834, Talbot, en foudroyant de minces feuilles métalliques, obtint des spectres très brillants. Il parle de ceux de l'or, du cuivre, et décrit celui du zinc « composé d'une belle ligne rouge, de troies raies bleues et de beaucoup d'autres de diverses couleurs ».

William Allen Miller fit brûler, en 1845, de l'alcool contenant en dissolution des sels alcalins et alcalino-terreux. Il décrivit et dessina les spectres obtenus.

M. Swan, en 1855, attribua la raie jaune au sodium et expliqua sa présence dans les corps les plus divers par la grande délicatesse de la méthode spectrale et l'immense diffusion des sels de soude. Il essaya, par des essais synthétiques et à l'aide de solutions graduellement étendues, d'en déterminer la limite, et prouva que $\frac{1}{1.000.000}$ de grain de sel marin suffit pour colorer la flamme du brûleur de Bunsen et donner la raie jaune d'une façon certaine.

Foucault s'occupa également des spectres que fournissent les métaux quand on les volatilise dans l'air, et les décrivit brièvement à la Société philomatique et dans le journal l'*Institut*.

En 1859, Robiquet photographia les raies métalliques fournies par l'arc électrique, mais il mourut avant d'achever ce travail.

Masson a dessiné les spectres fournis par différents métaux : fer, étain, antimoine, bismuth, cuivre, plomb, cadmium.

Un physicien suédois, Amgstöm, reprit ces expériences et fit voir que les spectres décrits par Masson étaient une superposition de ceux des métaux et des gaz en présence. Dans son mémoire, on trouve dessinés et décrits les spectres du plomb, de l'étain, du zinc, du cadmium, du bismuth, du cuivre, du fer, du mercure, de l'argent, de l'or, du platine, de l'antimoine, de l'arsenic, du sulfure de fer, de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

Enfin, en 1859, un savant hollandais, M. Van der Willigen, fit voir que les étincelles de la bobine de Ruhmkorff, éclatant entre les pôles de platine mouillés de diverses solutions salines, donnent des spectres caractéristiques de ces solutions.

« Tel était l'état de la science, dit M. Salet, lorsque MM. Bunsen et Kirchhoff, professeurs à l'Université de Heidelberg, firent paraître le résumé de leurs premières recherches sur *l'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre*, (1861). Se plaçant dans des conditions expérimentales de la plus grande simplicité, les auteurs étudièrent la coloration de la flamme du brûleur de Bunsen, lorsqu'on y introduit, à l'aide d'un fil de platine de la grosseur d'un crin et recoubée en boucle, une petite quantité des divers chlorures alcalins et alcalino-terreux. Dans ce premier travail, la merveilleuse délicatesse de la méthode est démontrée d'une façon convaincante, sa future fécondité est annoncée, et le cœsium entrevu. Enfin d'après l'observation du renversement des raies lumineuses, comme d'après la loi de la proportionnalité des pouvoirs absorbant et émissif pour chaque radiation, loi formulée par Kirchhoff peu de temps avant, la composition chimique de l'atmosphère solaire est dévoilée ».

Un an après, les deux chimistes allemands publièrent un second mémoire dans lequel se trouve l'histoire du rubidium et du cœsium.

CŒSIUM ET RUBIDIUM

Le cœsium et le rubidium ont été découverts, en 1861, par Bunsen et Kirchhoff. « Nous avons fait voir dans notre premier mémoire, disent ces deux chimistes, que les raies brillantes des spectres produits par les vapeurs incandescentes des différents composés métalliques peuvent être utilisés comme les réactifs chimiques les plus sûrs et les plus délicats. La méthode d'analyse fondée sur l'observation de ces raies s'applique surtout à la recherche de certains corps qui ne se rencontrent qu'en très petites quantités, ou que leurs réactions permettent de confondre aisément les uns avec les autres. Cette méthode est d'un secours précieux pour la recherche et la séparation de ces corps, et surpasse de beaucoup en précision et en sensibilité les procédés les plus délicats que la chimie ait eus jusqu'à ce jour à sa disposition.

« Nous avions la conviction que cette méthode, qui recule d'une façon si extraordinaire les limites de l'analyse chimique, pourrait amener à découvrir de nouveaux éléments qui avaient échappé jusqu'ici aux chimistes, soit à cause de leur extrême dissémination, ou bien de leurs analogies avec les substances connues, soit enfin en raison de l'imperfection de nos moyens d'investigation qui ne permettait pas de trouver entre eux des réactions caractéristiques. Dès le premier pas fait dans cette voie, nous avons vu se réaliser cette prévision ; en effet, nous avons reconnu bientôt, outre le potassium, le sodium et le lithium, l'existence de deux autres métaux alcalins, bien que les sels de ces nouveaux éléments donnent lieu aux mêmes précipités que les sels de potassium et qu'on ne les rencontre qu'en très petite quantité. En effet, pour obtenir un poids de matière s'élevant à quelques grammes seulement et nécessaire à nos expériences, il nous a fallu opérer sur 44.200 kilogr. d'eau-mère de l'eau minérale de Dürkheim et sur 150 kil. de lépidolithe.

« Si l'on porte dans la flamme de l'appareil spectral une goutte de l'eau-mère provenant de l'eau minérale de Dürkheim, on reconnaît seulement les raies caractéristiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium. Si alors, après avoir précipité par les procédés connus la chaux, la strontiane et la magnésie, l'on reprend par l'alcool le résidu préalablement traité par l'acide nitrique pour fixer les bases, on obtient, après s'être débarrassé de la lithine au moyen du carbonate d'ammoniaque, une eau-mère qui dans l'appareil spectral donne les raies du sodium, du potassium, du lithium, et de plus deux raies bleues remarquables, très rapprochées l'une de l'autre, et dont l'une coïncide presque avec la raie S r δ. Or il n'est pas de corps simple connu qui dans cette partie du spectre donne deux semblables raies ; on pouvait donc conclure à l'existence certaine d'un corps simple inconnu jusqu'à ce jour, et appartenant au groupe des métaux alcalins.

« Nous proposons de donner au nouveau métal le nom de *Cœsium* (symbole Cs), de *cœsius* qui, chez les anciens servait à désigner le bleu de la partie supérieure du firmament. Ce nom nous paraît justifié par la facilité avec laquelle

on peut constater, par la belle couleur bleue des vapeurs incandescentes de ce nouveau corps simple, la présence de quelques millièmes de milligramme de cet élément mélangé à de la soude, à de la lithine et à de la strontiane.

« Si l'on traite la lépidolithe de Saxe par une des méthodes connues, qui permette d'obtenir en dissolution les alcalis séparés des autres éléments, et que l'on verse dans le liquide du bichlorure de platine, on obtient un abondant précipité qui, essayé dans l'appareil spectral, laisse voir seulement les raies du potassium. Si on lave, à plusieurs reprises, ce précipité avec de l'eau bouillante, et qu'on l'essaye de temps en temps dans l'appareil, on remarque deux nouvelles raies d'un magnifique violet, situées entre la raie $Sr\delta$ du strontium et la raie $K\beta$ du potassium. Au fur et à mesure des lavages, ces raies s'accusent de plus en plus sur le fond du spectre continu du potassium qui va en s'éteignant. Bientôt même on voit apparaître un certain nombre de raies nouvelles dans le rouge, le jaune et le vert. Aucune de ces raies n'appartient aux spectres des corps simples découverts jusqu'ici. Parmi elles, il faut particulièrement citer deux raies rouges remarquables situées au-delà même de la raie brillante A de Fraünhofer, ou, si l'on veut, de la raie brillante $K\alpha$ qui lui correspond, raie qui est placée à l'extrémité de la partie rouge du spectre solaire. La magnifique couleur rouge foncé de ces raies du nouveau métal alcalin nous a engagés à donner à ce corps simple le nom de *rubidium* et le symbole Rb, de *rubidus* qui, chez les anciens, servait à désigner le rouge le plus foncé ».

Après avoir ainsi constaté l'existence de ces deux nouveaux éléments, Bunsen et Kirchhoff, en opérant sur des quantités considérables d'eau-mère de Dürkheim (44.200 kil.) et de lépidolithe de Saxe (150 kil.) préparèrent les principaux composés de ces deux métaux par les moyens indiqués dans tous les *Traités de chimie*; aussi ne les décrirons-nous pas.

THALLIUM.

L'existence du thallium a été constatée, en 1861, par M. Crookes, en examinant au spectroscope des dépôts sélénifères et tellurifères provenant de fabriques d'acide sulfurique: une raie verte qui n'appartenait à aucune des substances connues apparut au savant anglais. En 1862, M. Lamy, professeur à la Faculté des sciences de Lille, remarqua la même raie dans l'examen des boues provenant des chambres de plomb d'une usine fabricant l'acide sulfurique avec des pyrites belges ; il parvint à en isoler le thallium et fit connaître ses propriétés.

« Au mois de mars de l'année 1861, dit M. Lamy, un chimiste anglais, M. W. Crookes, annonça, dans le *Chemical News*, qu'un dépôt sélénifère du Hartz soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique, révélant l'existence d'un nouveau corps élémentaire, que les réactions chimiques tendaient à faire considérer comme un métalloïde appartenant probablement au groupe du soufre. Dans une seconde note publiée en mai de la même année, M. Crookes proposait pour l'élément nouveau le nom de *thallium*, du mot grec θαλλος ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la riche teinte verte

l'une végétation jeune et vigoureuse. Il l'avait rencontré en grande quantité dans un échantillon de soufre de Lipari, et il indiquait le procédé par lequel il croyait avoir séparé ce nouveau métalloïde des corps étrangers auxquels il était associé. Le procédé consiste à obtenir finalement une dissolution alcaline de l'élément, et à la précipiter par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité, que l'auteur anglais regardait, non sans quelques doutes, comme le thallium lui-même, sans mélange d'aucun autre corps, et réduit de l'oxyde par l'ydrogène sulfuré,n'était pas en réalité du thallium.

« Dans le courant d'avril de cette année, sans connaître les travaux de M. Crookes, dont les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et les *Annales de Chimie et de Physique* n'avaient pas fait mention, sans doute à cause de l'incertitude qui régnait encore sur les résultats annoncés, j'ai découvert la même raie verte dans les dépôts des chambres de plomb de l'usine de M. Kuhlmann, à Loos, où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges. Mais plus heureux que le chimiste anglais, j'ai pu extraire de ces dépôts le nouvel élément, l'isoler à l'état de pureté et le caractériser complètement par ses propriétés, comme par ses combinaisons les plus essentielles. »

Dans sa *Leçon sur le Thallium* faite à la Société chimique de Paris, en 1863, M. Lamy indique le procédé qu'il a suivi pour extraire ce métal :

« Brûlée dans des fosses appropriées, la pyrite donne naissance, entre autres produits, à du gaz sulfureux, des acides arsénieux, sélénieux et de l'oxyde de thallium, qui sont entraînés jusque dans la première chambre de plomb avec des poussières ferrugineuses. Dans cette première chambre, surtout si elle n'a d'autre communication avec les suivantes que le conduit du gaz, se dépose et s'accumule l'oxyde, et par suite, le sulfate d'oxyde de thallium, avec des sulfates de plomb, de fer, et les autres corps étrangers provenant de la pyrite.

« C'est de ces dépôts de la première chambre que j'ai extrait le thallium.

« Que l'on fasse chauffer les dépôts, à peu près secs, avec leur volume environ d'eau régale jusqu'à la disparition presque complète d'acide, puis qu'on reprenne la masse par deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on verra se former pendant le refroidissement de la liqueur d'abondants cristaux pailletés jaunes, lesquels, purifiés par plusieurs cristallisations successives, donnent un magnifique composé de sesquichlorure de thallium.

« Ce chlorure, soumis à l'action décomposante d'un courant électrique, de quatre ou cinq éléments Bunsen, par exemple, laisse apparaître au pôle négatif le thallium pur. Voilà l'expérience par laquelle nous avons, pour la première fois, isolé le nouveau métal. »

C'est donc incontestablement M. Lamy qui le premier obtint le thallium.

« Personne ne conteste, dit Dumas dans son rapport à l'Académie, que M. Crookes n'ait vu le premier, dès le 30 mars 1861, la raie verte caractéristique du thallium dans les résidus de certains séléniums, qu'il ne l'ait retrouvée dans les produits d'un échantillon de soufre de Lipari, et dans ceux d'une pyrite d'Espagne, enfin, qu'il n'ait signalé et nommé le thallium comme un corps simple nouveau. Personne ne pourrait contester, d'autre part, que M. Lamy, de son côté, ait le premier isolé le thallium et établi par suite qu'il est, non point un

métalloïde analogue au sélénium ou au tellure, comme le pensait M. Crookes, qui ne l'avait pas obtenu libre et pur, mais bien un vrai métal. Car M. Lamy annonçait sa découverte dès le 16 mai 1862 à la Société impériale de Lille, et mettait dès le 10 juin, sous les yeux des membres du Jury de chimie, à Londres, un beau lingot de thallium, en présence de M. Crookes lui-même. Ce dernier aurait dû, suivant l'usage, s'il avait des droits à conserver, conduire sur-le-champ les membres du Jury dans son laboratoire, et leur livrer ses notes et ses produits, au lieu d'écouter, sans faire aucune réserve, la communication de M. Lamy, et de déposer, huit jours après, à la Société Royale de Londres, une note indiquant qu'il aurait eu connaissance depuis longtemps de la nature métallique du thallium et des propriétés essentielles de ce nouveau corps simple. »

M. Lamy, dans une note de son Mémoire, raconte ainsi son voyage en Angleterre, et ce que fit M. Crookes après son départ.

« M. Crookes ayant essayé, par des publications postérieures aux miennes, de s'attribuer la priorité de la découverte du métal *thallium*, m'oblige à rapporter ici des faits que j'aurais voulu passer sous silence.

« C'est dans la séance du 16 mai 1862, comme en fait foi le procès-verbal de cette séance, procès-verbal authentique et incontestable, que j'ai, pour la première fois, montré le thallium métallique et donné une description de ses propriétés les plus essentielles à la Société impériale des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille.

« Le 6 juin, dans l'intention de m'assurer par moi-même de ce qu'avait obtenu M. Crookes, dont le thallium, me disait-on, figurait à l'Exposition, et avant d'annoncer à l'Institut de France une découverte dont je n'étais plus matériellement sûr, je partis pour Londres emportant un lingot de mon métal du poids de 12 gr. environ. Après l'avoir montré à MM. Hofmann et Balard, j'eus l'honneur de le présenter, par leur encourageant intermédiaire, d'abord à la deuxième classe du Jury international de l'Exposition, ensuite à la plupart des notabilités scientifiques de l'Europe, réunies, soit chez M. Hofmann, soit au grand banquet donné à Greenwich par la Société chimique de Londres. Ce lingot excita le plus vif intérêt de curiosité, et me valut de la part de tous ces savants éminents un accueil de bienveillance dont je leur suis profondément reconnaissant. La vérité est qu'à ce moment personne n'avait vu de thallium autre que quelques centigrammes d'une poudre noire exposée sous ce nom par M. Crookes, mais qui en réalité n'était pas du thallium. La vérité encore, c'est que tout le monde ignorait que ce fût un métal ; je dirai même que de grands chimistes ne croyaient pas à son existence comme élément. Pressé de questions sur ses propriétés, sa nature, sa préparation, je ne fis aucun mystère de mes recherches, devant M. Crookes qui m'écouta sans protestation, comme en présence de tous les autres savants qui m'interrogèrent. Je déclarai d'ailleurs, à M. Crookes en particulier, qu'aussitôt après mon retour à Lille, j'allais publier le résultat de ces recherches à l'Académie des sciences de Paris.

« Or, à peine eus-je quitté l'Angleterre, que M. Crookes s'empressa, le 16 juin, de communiquer à la Société Royale de Londres une note sous ce titre : *Recherches préliminaires sur le thallium*, dans lesquelles il annonçait, pour la pre-

mière fois, que le thallium était un métal, et donnait à peu près l'ensemble des propriétés physiques que je lui avais indiquées.

« Ensuite, le 21, il insérait dans le journal qu'il publie, *the Chemical News*, une lettre d'un de ses amis qui déclarait avoir vu chez lui, dès le mois de janvier 1862, du thallium noir, présentant une surface brillante quand on le grattait avec un canif. Comme je n'ai eu l'honneur de lire mon mémoire à l'Académie des sciences de Paris que dans sa séance du 23, il en résultait que M. Grookes aurait eu la priorité de publication de la découverte du *métal* thallium, si je n'avais eu soin, dès le 6 mai précédent, d'annoncer cette découverte, et de montrer le métal lui-même à la Société impériale des sciences de Lille.

« Voilà des faits exacts ; je laisse à chacun le soin de leur interprétation ».

INDIUM.

MM. Reich et Richter, en examinant au spectroscope des produits retirés de la blende de Freiberg, y constatèrent, en 1863, la présence d'un nouvel élément caractérisé par deux raies brillantes, dont l'une est dans l'indigo ; ils donnèrent, pour cette raison, au nouveau métal le nom d'*indium* pour rappeler sa propriété spectrale. C'est avec le précipité ammoniacal obtenu avec la solution chlorhydrique de la blende grillée qu'ils observèrent ces deux nouvelles raies, élevant ainsi à quatre le nombre des éléments découverts en quelques années par la méthode de Kirchhoff et Bunsen. Ils ne tardèrent pas à isoler le nouveau métal : voici la marche qu'ils ont suivie. La blende grillée, ou le zinc qui en provient, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique, et le chlorure de zinc soumis à la distillation ; on fait digérer ce chlorure avec un peu d'eau pour en dissoudre une partie ; le résidu acide est disssous dans l'eau, et la solution est additionnée d'acide azotique, puis saturée d'ammoniaque : le précipité ainsi obtenu, redissous dans l'acide acétique et traité par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure d'indium pur.

GALLIUM

Le gallium a été découvert, en 1875, par M. Lecoq de Boisbaudran.

« La découverte du gallium, dit M. Frémy, a produit une grande sensation dans le monde savant, parce qu'elle est due à une conception théorique, qui a été le point de départ des longs travaux de M. Lecoq de Boisbaudran sur les différents spectres, et qui, après quinze années de recherches, l'a conduit au succès.

« Le principe de M. de Boisbaudran est le suivant :

« Dans les spectres émis par la vapeur incandescente des divers métaux d'une même famille, on remarque que les raies se répètent suivant une même disposition générale, quoique avec une certaine variation, mais qui est régulière. Or,

pour que cette loi se vérifie dans la famille de l'aluminium, un terme faisait défaut : il devait exister un corps simple dont l'équivalent serait intermédiaire entre l'indium et l'aluminium : M. Lecoq de Boisbaudran a cherché ce corps et l'a trouvé dans la blende de Pierrefitte : c'est le gallium !

« Il serait bien difficile de citer, parmi les travaux modernes, une découverte plus intéressante que celle qui est due à M. Lecoq de Boisbaudran ».

Voici comment M. Lecoq de Boisbaudran raconte sa découverte :

« Depuis que je m'occupe de chimie, mon attention s'est toujours portée sur la question philosophique de la classification des éléments. Des rapports intéressants, déjà signalés par plusieurs savants (en particulier par M. Dumas) entre les poids atomiques de certains corps simples et leurs propriétés, avaient engagé les chimistes à grouper ces corps dans une même famille naturelle.

« Je m'attachai à découvrir de nouveaux rapprochements, soit par la comparaison des poids atomiques des éléments, soit par celle de leurs qualités : telles, par exemple, que l'émission à haute température de rayons lumineux de longueurs d'onde déterminées. Je parvins ainsi à des réactions encore inconnues, et j'en tirai quelques déductions qui me parurent assez curieuses.

« Ces idées furent en partie consignées dans des paquets cachetés, déposés au secrétariat de l'Institut, et j'eus l'honneur de les exposer un peu plus en détail devant quelques chimistes, principalement dans des conversations avec M. Dumas et avec M. Friedel.

« Parmi les conclusions que l'on pouvait tirer de mes essais de classifications chimiques, se trouvait la probabilité de l'existence d'éléments inconnus venant remplir les places laissées vides dans les séries naturelles.

« Il est clair que la position ainsi occupée dans une famille chimique par un corps hypothétique indique approximativement les propriétés de ce corps.

« Cependant les spéculations de ce genre sont toujours entachées d'une certaine indécision. Aussi, malgré l'importance que je ne pouvais m'empêcher d'attribuer aux hypothèses nées de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au contrôle de l'expérience et sans avoir tenté des efforts sérieux pour leur faire produire des résultats positifs, qui les confirment en même temps qu'ils permettent de les développer en rectifiant et en fixant les idées.

« La perfection actuelle de l'analyse chimique et le soin avec lequel ont été examinés presque tous les minéraux connus, ne donnent guère l'espérance de trouver de nouveaux éléments, comme cela pouvait se faire autrefois, dans les matières dont ils formeraient une partie constituante essentielle ; il faut s'attendre à ne les rencontrer qu'à l'état de faibles traces disséminées au milieu de masses considérables de substances étrangères.

« L'incertitude qui règne inévitablement sur les réactions chimiques *exactes* d'un corps hypothétique, défini par sa seule disposition dans une série naturelle, rend assez problématique un succès uniquement fondé sur l'application directe de ces réactions *calculées d'avance* : car la moindre erreur dans la prévision de l'une d'elles peut rejeter le corps cherché hors de la place analytique que lui assigne la théorie.

« La difficulté me parut très grande. Pour y obvier, j'imaginai une marche particulière de l'analyse minérale, telle qu'une erreur portant, soit sur les propriétés des corps cherchés, soit même sur celles des éléments connus, n'empêcherait pas la réussite finale.

« Par son extrême sensibilité, l'analyse spectrale est d'un grand secours dans cet ordre de travaux ; mais elle ne constitue cependant pas une partie essentielle et indispensable de ma méthode de recherche; seulement, c'est un merveilleux outil dont il faut utiliser la puissance, et au perfectionnement duquel j'ai d'ailleurs consacré de longues années. Je crois que l'examen spectral des quantités si faibles de liquides dans lesquelles j'ai constaté, pour la première fois, l'existence du gallium eût été inabordable avant la modification que j'ai fait subir aux appareils destinés à produire les spectres électriques...........

« Ma première tentative de recherche de nouveaux corps simples remonte maintenant à une quinzaine d'années. A cette époque je ne possédais pas de laboratoire et je ne disposais que d'instruments tout à fait insuffisants. Cet essai, qui avait porté sur une quantité considérable de matière, dut être abandonné avant son achèvement; la plupart des produits qui en provenaient furent perdus. En 1863, je fis construire mon laboratoire actuel et je m'outillai un peu mieux. Je renouvelai mes tentatives et je fis plusieurs séries de recherches, mais sans aucun succès. Evidemment j'avais alors employé trop peu de matière. Ces expériences ne furent cependant pas entièrement inutiles, car elles me donnèrent l'occasion de compléter et de perfectionner un peu la méthode, à laquelle je continue de travailler dans l'espoir de la publier un jour.

« Enfin je me décidai à opérer plus en grand, ainsi que je l'avais fait à l'origine de mes recherches, et, en février 1874, je commençai le traitement de 52 kilog. de blende de Pierrefitte, apportée dans ce but en automne 1868.

« Le 27 août 1875, entre trois et quatre heures du soir, j'ai aperçu les premiers indices de l'existence d'un nouvel élément, que j'ai nommé « gallium » en l'honneur de la France (*Gallia*).

« Guidé par certaines considérations, j'anticipai un peu, je dois l'avouer, sur la marche rigoureuse de mon analyse méthodique ; je prélevai donc, le 27 août, une partie d'un dépôt blanc qui commençait à se former dans l'un de mes produits, au contact des lames de zinc. Ce dépôt fut dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution précipitée par l'ammoniaque en excès ; on filtra, on évapora et on détruisit les sels ammoniacaux par ébullition avec l'eau régale. Le liquide ainsi obtenu, soumis à l'action de l'étincelle, laissa voir au spectroscope, en outre de nombreuses raies connues, le trace très faible d'une raie violette située vers 417,0 sur l'échelle des longueurs d'onde.

« Cette raie n'existant dans aucun de mes dessins de spectres, je ne doutai point avoir affaire à un élément nouveau, et je m'appliquai sur l'heure à augmenter ma provision de matière précieuse.

« J'estime que la quantité de gallium contenue dans la petite goutte de liquide examinée lors de ma première observation ne dépassait pas $^{1}/_{100}$ de milligramme.

« Toute la portion du précipité blanc qui était déjà formé fut donc immédia-

tement dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée comme il vient d'être dit. La liqueur acide résultante fut saturée d'hydrogène sulfuré, filtrée, enfin soumise de nouveau à l'action du gaz sulfhydrique, après lui avoir ajouté un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Il se sépara un sulfure de zinc, lequel, repris par l'acide chlorhydrique, donna nettement au spectroscope la raie 417,0 et une autre raie violette plus faible, située vers 403,1 sur l'échelle des longueurs d'ondes. Les observations ultérieures prouvèrent que cette raie 403,1 appartient aussi au gallium.

« Grâce à ces premiers essais, j'avais donc acquis, dès la nuit du 27 au 28 août, la certitude de l'existence d'un nouveau corps; mais je n'en avais encore entre les mains qu'une fort petite quantité, estimée à $^1/_{10}$ de milligramme environ et mélangée à beaucoup d'impuretés; je m'en servis de mon mieux pour étudier quelques réactions fondamentales, que je décrivis dans un paquet cacheté adressé à l'Académie des sciences le 29 août (ouvert le 20 septembre 1875).

« Peu de jours après, la solution chlorhydrique du sulfure de zinc gallifère fut mise en digestion avec du carbonate de baryte; on lava et on attaqua le dépôt par un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique. Le sel extrait par cette opération montra, outre le spectre du zinc, les raies 417,0 et 403,1 bien marquées.

« Pendant cet examen préliminaire des composés du gallium, mon analyse générale était activement poussée. Au bout de trois semaines, je parvins à réunir environ 2 à 3 miligrammes de chlorure de gallium encore mêlé de chlorure de zinc.

« Je me rendis alors à Paris, où, dans la dernière semaine de septembre 1875, j'eus le bonheur d'exécuter, dans le laboratoire de M. Wurtz, devant la Section de chimie de l'Institut, une suite d'expériences destinées à montrer l'individualité du gallium.

« Il est à remarquer que, si je n'avais pas anticipé, ainsi qu'il est dit plus haut, sur la marche régulière de mon analyse méthodique, j'aurais trouvé le gallium, quelques semaines plus tard sans doute, mais dans des conditions telles que son existence n'eût pas échappé à l'observateur le moins habitué au maniement de l'analyse spectrale.

« En effet, sauf le prélèvement d'une partie du précipité blanc formé par le zinc dans l'un de mes produits, l'exécution du plan *tracé d'avance* fut rigoureusement poursuivie, comme si j'avais ignoré la présence du nouvel élément. Je parvins ainsi à plusieurs gouttes d'une solution donnant au spectroscope les deux raies du gallium, non plus à l'état de traces à peine discernables, mais extrêmement éclatantes et de beaucoup plus brillantes qu'aucune des autres raies métalliques présentes.

« Etant donnés les dessins exacts des spectres fournis par tous les éléments connus, on voit que le gallium aurait été découvert à coup sûr par la seule application de la méthode analytique que j'ai suivie et en l'absence de toute idée préconçue.

« Arrivé à ce point, la première nécessité qui s'imposait était d'augmenter l

quantité de matière disponible pour l'étude. Il n'était pas probable que la blende de Pierrefitte fût précisément le minerai le plus avantageux pour l'extraction du gallium ; j'essayai donc un assez grand nombre de blendes et de produits d'usines à zinc. Je ne réussis néanmoins à trouver que deux matières un peu plus riches que la blende de Pierrefitte : ce sont la blende jaune transparente des Asturies et la blende noir brun de Bensberg. Toutes les autres substances examinées sont beaucoup plus pauvres.

« Grâce à l'obligeance des sociétes de la Vieille Montagne, de la Nouvelle Montagne et de Corphalie, de mon savant ami M. Friedel, enfin et surtout de M. Malgor, l'ingénieur qui dirige l'exploitation de Pierrefitte pour la société l'*Asturienne*, je rassemblai une quantité considérable de minerais qui furent traités, non plus par mon procédé général de recherche, mais directement pour gallium.

« Je dois une reconnaissance, que je suis heureux de témoigner ici, à M. Wurtz, l'illustre professeur de l'École de Médecine, pour la libéralité avec laquelle il m'a ouvert son laboratoire pendant mon séjour à Paris et pour le soin qu'il a pris de me mettre en agréables relations avec plusieurs directeurs d'usines dont les généreux envois m'ont été si utiles ».

Pour préparer le gallium, M. Lecoq de Boisbaudran a employé le procédé suivant :

On attaque à chaud la blende par l'eau régale, de façon à ce qu'il reste à la fin de chaque opération une petite quantité de blende non attaquée, ce qui assure l'absence de l'acide nitrique dans la liqueur.

On filtre et on met dans la liqueur une feuille de zinc ; dès que la majeure partie des métaux, plomb, cuivre, cadmium, etc., se sont précipités, on filtre de nouveau ; il faut que le dégagement d'hydrogène soit encore notable à froid, car autrement l'oxyde de gallium aurait déjà commencé à se précipiter. On fait ensuite bouillir la liqueur avec du zinc jusqu'à ce qu'il se forme un trouble blanchâtre assez abondant ; le dépôt contient tout le gallium mêlé à l'alumine, à l'oxyde de chrôme et à des sous-sels de zinc. On dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acétate de soude ou d'ammoniaque contenant un excès d'acide acétique, et on fait de nouveau passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc qui se précipite entraîne le gallium, tandis que l'allumine et le chrome restent en dissolution. Le précipité est lavé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique ; on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition et on traite la liqueur par le zinc métallique, comme précédemment, sans cependant provoquer la formation d'un dépôt de sous-sels aussi abondant.

On dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la liqueur un peu de sulfite de soude, et on la maintient à l'ébullition pendant quelques minutes ; on ajoute alors un petit excès de carbonate de chaux, puis on filtre rapidement en évitant autant que possible le contact de l'air. La majeure partie du zinc et du fer est ainsi séparée ; on répète deux ou trois fois le même traitement. L'oxyde de gallium mêlé de carbonate de chaux est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sursature la liqueur par un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans le liquide, ait atteint une

teinte franchement rouge, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le dépôt est repris par l'acide sulfurique, et les sulfates sont évaporés jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches; on reprend par l'eau et on sature à chaud par un excès de potasse exempte de chlorure; on filtre pour séparer les oxydes de fer et d'indium. La liqueur potassique, aussi concentrée que possible, est électrolysée : le gallium se dépose sur l'électrode positive, d'où on le détache en frottant celle-ci entre les doigts sous l'eau tiède.

CHAPITRE VI

LES MÉTAUX RARES

Thorium. — Cérium. — Didyme. — Lanthane. — Samarium. — Décipium. — Yttrium. — Holmium. — Thulium. — Itterbium. — Terbium. — Scandium. — Germanium.

THORIUM

Berzélius, en 1815, en soumettant à l'analyse quelques minéraux rares des environs de Fahlun (Suède), y trouva un corps qu'il supposait contenir l'oxyde d'un métal inconnu, auquel il donna provisoirement le nom de *thorium.* Ayant repris, en 1825, l'analyse de ces minéraux, il constata que la substance à laquelle il avait donné le nom de thorine n'était que du phosphate d'yttria. Mais, en 1830, il constata la présence d'un nouvel élément dans un minéral rare, et il lui donna le nom de *thorium*, nom dérivant de celui de l'ancien dieu scandinave *Thor*.

« Le minéral sur lequel j'ai fait les expériences qui suivent, dit Berzélius, se trouve dans la syénite, dans l'île de Löv-on, située près de Brévig en Norwège. Il y fut découvert par le pasteur Esmarck, fils de Jens Esmarck, célèbre professeur à l'Université de Christiana. C'est ce dernier qui m'en a envoyé un échantillon, en me priant de l'examiner, parce que, à cause de son grand poids spécifique, il y présumait du tantale. Ce minéral est noir, sans indice de forme ni de textures cristallines, et il a parfaitement l'apparence de la gadolinite d'Ytterby ; l'extérieur présente quelquefois un enduit mince de couleur de rouille. Il est très cassant et plein de fentes d'un éclat gras mat, tandis que les cassures récentes présentent l'éclat du verre. Sa densité est de 4,63. Il n'est pas bien dur ; le couteau le raye facilement, et la raie en est gris-rougeâtre. La poudre de ce minerai est d'une couleur pâle brun-rougeâtre, qui s'éclaircit à mesure qu'on le broye davantage...,. »

Berzélius constata que ce minéral contenait un oxyde inconnu auquel il donna le nom de *thorine*, et appela le minéral *thorite*.

« *Analyse du thorite.* — *a.* 2 gr. 005 de poudre grossière furent mis dans une petite cornue soufflée à la lampe, et réunie, au moyen d'un tube de gomme

élastique, à un récipient communiquant avec un petit tube de verre rempli d chlorure de calcium. La perte par la calcination se monta à 0,1925 gr., don 0,19 furent recueillis dans le récipient et dans le chlorure de calcium, et consi tèrent en eau contenant une trace insignifiante d'acide hydrofluorique ; il res par conséquent 0,0085 pour les gaz volatilisés.

« Le minéral, calciné, fut chauffé jusqu'au rouge dans un courant de g hydrogène. A la chaleur du rouge-brun, il passa au gris de plomb et au ver et, en dégageant de l'eau, il perdit encore 0,03 gr.. Pulvérisé dans cet état, présenta une poudre grise foncée, qui ne fut que légèrement attaquée par l' cide hydrochlorique.

« *b*. 5 gr. de poudre fine de thorite furent mêlés avec de l'acide hydrochlo que. Elle jaunit et répandit l'odeur du chlore. En chauffant, le dégagement chlore augmenta, et la masse se prit complètement en gelée. Elle fut séchée bain-marie ; puis, étant redissoute, elle laissa 0,985 de silice. Celle-ci fut d soute en la faisant bouillir avec du carbonate de soude ; la dissolution fut éte due avec de l'eau bouillante, puis le liquide transparent décanté, et le rési traité une seconde fois par du carbonate de soude bouillant, il resta, indisso par l'action de l'alcali, des grains quartzeux fins, un peu de la poudre du mi ral échappée à la décomposition, et une poudre légère d'un gris-jaunâtre qu'o sépara de la première au moyen de lavages. Cette poudre pesa 0,05 gr., et l plus lourde 0,018 ; ainsi ensemble 0,07 ; il resta donc 0,915 de silice pure en dis solution.

« La poudre, d'un gris-jaunâtre, contenait beaucoup de silice ; traitée a chalumeau par le carbonate de soude, elle fondit en verre. Je ne l'ai pas ex minée davantage.

« *c*. La dissolution aqueuse, séparée de la silice, fut précipitée par de l'am moniaque caustique, et le dépôt, bien lavé avec de l'eau bouillante ; la lique ammoniacale filtrée, mêlée avec les eaux de lavage rapprochées, fut traitée p de l'acide oxalique et chauffée doucement jusqu'à ce que, de trouble qu'el était, elle fût devenue parfaitement claire. L'oxalate de chaux précipité, ca ciné et traité par le carbonate d'ammoniaque, a donné 0,241 gr. de carbona de chaux, d'une couleur un peu brunâtre. Il fut dissous dans de l'acide hydr chlorique et mêlé d'abord avec de l'eau de brôme, puis introduit dans un flac bouché avec de l'ammoniaque caustique très étendue et en léger excès ; peu peu cette dissolution devint jaune, et il s'en déposa, au bout de vingt-quat heures, de l'oxyde de manganèse, qui, séparé et calciné, pesa 0,010 gr. ; p conséquent, le poids du carbonate de chaux fut de 0,23 gr., équivalant à 0,12 gr. ou 2,576 pour cent de chaux pure.

« *d*. Le liquide, traité par l'acide oxalique, fut évaporé à siccité, et le ammoniac chassé par la chaleur ; le résidu, lavé avec de l'eau, laissa 0,018 g de magnésie légèrement colorée par de l'oxyde de manganèse qu'on n'en a séparer.

« *e*. De la dissolution aqueuse évaporée, on obtint 0,0205 gr. d'un mélan de chlorures de sodium et de potassium qu'on décomposa avec du chloride platine en le séchant avec celui-ci. Puis, le sel de sodium étant séparé du sel

potassium à l'aide de l'alcool, on a trouvé 0,0113 de chlorure de potassium, et 0,0092 de chlorure de sodium. Le premier correspond à 0,007 gr. de potasse ; le dernier, à 0,0049 gr. de soude.

« *f*. La masse précipitée en *(c)* devint plus foncée pendant le lavage à cause du protoxyde de manganèse entremêlé. Encore humide, elle fut dissoute ; et le filtre parfaitement lavé avec de l'acide hydrochlorique. En faisant passer dans la liqueur un courant de gaz hydro-sulfurique, il se produisit un précipité noir; après l'avoir bien lavé, on en tira par l'hydrosulfate de sulfure d'ammonium une légère trace de sulfure d'étain, mais qui était trop petite pour être recueillie et pesée. Le précipité fut traité par l'acide nitrique pour l'oxyder complètement, puis on ajouta un peu d'acide sulfurique, et on évapora la masse à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique fut complètement chassé. L'eau en sépara un sel métallique duquel l'ammoniaque précipita des flocons blancs, qui pesaient 0,005 gr. ; ceux-ci se comportèrent. au chalumeau. comme de l'oxyde d'étain, et, à l'aide du carbonate de soude, ils furent réduits en un grain métallique ductile. La partie insoluble dans l'eau était du sulfate de plomb, et pesait 0,052 gr., correspondant à 0,04 gr. d'oxyde de plomb, ou 0,08 pour cent du poids de la pierre.

« *g*. Le liquide, traité par l'hydrogène sulfuré, ayant été évaporé à une douce chaleur, se prit en une masse gélatineuse, et laissa 0,031 gr. de silice lorsqu'on le redissolvit dans l'eau. La solution fut précipitée par la potasse caustique avec laquelle on la fit bouillir. L'alcali redissolvit 0,003 gr. d'une substance qui, étant calcinée avec de la dissolution de cobalt, se colora en bleu sans fondre; c'était donc de l'alumine dans laquelle, pas plus que dans la liqueur alcaline, on ne put rencontrer une trace d'acide phosphorique.

« *h*. La masse, après avoir été bouillie avec de la potasse, se dissolvit aisément dans l'acide hydrochlorique étendu, en laissant un résidu de manganèse qui, lavé et calciné, pesa 0,081 gr. Il se trouva mêlé d'une quantité d'oxyde de fer et d'alumine tellement insignifiante qu'on put la négliger.

« *i*. La solution dans l'acide hydrochlorique fut neutralisée avec de l'ammoniaque caustique, et après l'avoir concentrée par l'évaporation, on y fit dissoudre du sulfate de potasse pur autant qu'elle en put prendre. Il se forma un précipité blanc extrêmement ténu ; on le porta sur le filtre ; on le lava avec une solution saturée de sulfate de potasse, et enfin on le traita par de l'eau bouillante qui le dissolvit sans résidu. La dissolution ayant été précipitée par la potasse caustique, présenta une terre blanche qui ne jaunissait pas pendant le lavage; ce qui démontra l'absence de cérium. Calcinée, elle pesa 2,817 gr. C'était la thorine colorée en jaune par une trace de manganèse qu'on n'en put séparer, mais qui se fit reconnaître sur une lame de platine par le carbonate de soude. Dans tous les cas, la quantité de manganèse était trop petite pour avoir une influence remarquable sur le poids de la terre. Au reste, les expériences auxquelles je soumis la thorine me prouvèrent qu'elle était privée de toute autre substance.

« *k*. La liqueur, traitée par le sulfate de potasse, fut précipitée par la potasse caustique : le précipité fut bien lavé et mêlé avec du carbonate d'ammo-

niaque. La partie insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, calcinée, pe 0,1905 gr. Elle était soluble dans l'acide hydrochlorique, et elle fut décompos à la manière ordinaire par du succinate d'ammoniaque en 0,162 gr. d'oxyde d fer, et 0,0285 gr. d'oxyde de manganèse.

« *l*. La solution ammoniacale fut évaporée à siccité et mise en digesti avec de l'acide acétique étendu ; elle se colora en jaune, et donna, par l'amm niaque caustique, un précipité d'un beau jaune qui, après avoir été lavé et c ciné, devint vert-noir, et pesa 0,079 ; c'était de l'oxyde d'urane.

« *m*. Le résidu, insoluble dans l'acide acétique, se dissolvit dans l'acide h drochlorique sans le colorer. On versa de l'acide tartrique dans la dissoluti et on la sursatura d'ammoniaque qui n'y forma pas de précipité. L'hydrog sulfuré en sépara une trace de sulfure de fer, qui, dissoute dans l'acide nitri et précipitée par l'ammoniaque, donna 0,008 gr. d'oxyde de fer.

« *n*. La liqueur qu'on avait précipitée par l'hydrogène sulfuré, fut évapo à siccité dans un creuset de platine et calcinée pour enlever l'hydrochlor d'ammoniaque et pour brûler l'acide tartrique ; il resta 0,073 gr. d'une te faiblement jaunâtre qui ne renfermait ni de l'yttria, ni de l'acide titaniq mais qui se comportait sous tous les rapports comme de la thorine mêlée a une trace d'oxyde de manganèse.

« Je dois remarquer ici que la présence de la thorine dans la liqueur préci tée par le sulfate de potasse, est due à une faute commise pendant l'opératio c'est que cette terre ne fut pas complètement séparée par le sulfate de potas ce qui pourtant se fait facilement si l'on emploie une solution qui ne soit p trop concentrée. Je reviendrai sur cela dans la description du sel double.

« En combinant les résultats de l'analyse, on trouve que le thorite contient

	Dans 5 gr.	pour 100 part.
Thorine *c*) 2,8175 + *n*) 0,073. . . =	2.8905	57,91
Chaux *c*). . . . . =	0,1288	2,58
Oxyde de fer *k*) 0,162 + *m*) 0,008. . =	0.1700	3,40
Oxyde de manganèse *c*) 0,01 + *h*) 0,081 + *k*) 0,0285 . . . . . . =	0,1195	2,39
Magnésie *d*). . . . . =	0,0180	0,36
Oxyde d'urane *l*) 0,079 oxydule + 0,014 oxygène . . . . =	0,0804	1,61
Oxyde de plomb *f*) . . . . . . =	0,0400	0,80
Oxyde d'étain *f*) . . . . =	0,0050	0.01
Silice *b*) 0,915 + *g*) 0,0034 . . . . =	0,9490	18,98
Eau *a*) 1/2 (0,19 × 5 . . . . . . =	0,4750	9,50
Potasse *e*) . . . . =	0,0070	0,14
Soude *e*). . . . . =	0,0049	0,10
Alumine *g*) . . . . =	0,0030	0,06
Poudre non dissoute *b*) . . . . . =	0,0700	1,70
Perte. . . . . =	0.0359	0.49
	5,0000	100,00

Le thorium fut à deux reprises, méconnu comme tel, et pris pour un nouvel élément.

En 1851, Bergemann annonça la découverte d'un nouveau métal auquel il donna le nom de *donarium*, mais dont l'identité avec le thorium fut reconnue par Damour, Berlin, et par Bergemann lui-même.

Une confusion semblable fut faite en 1862 par M. Bahr, qui croyait avoir découvert un nouvel élément, le *wasium*, mais dont il reconnut peu après la véritable nature.

Le thorium métallique a été obtenu par Berzélius en réduisant par le potassium, soit le chlorure anhydre de thorium, soit le chlorure double ou le fluorure double de thorium et de potassium.

CÉRIUM. — DIDYME. — LANTHANE. — SAMARIUM. — DÉCIPIUM.

« Dans la mine de fer de Bastnäs, aujourd'hui abandonnée, dans le voisinage de Wertmadland, dit Berzélius, se rencontre un minéral d'un poids spécifique extraordinairement élevé, ce qui l'avait fait appeler *pierre pesante de Bastnäs;* c'est pourquoi Schéele y chercha, mais en vain, du tungstène. Ce minéral resta dans l'oubli jusqu'à ce qu'en 1803, il fut en même temps examiné par Klaproth, par Hisinger et par moi. Nous y trouvâmes un nouveau corps; Klaproth l'appela *terre ochroïte*. Hisinger et moi nous lui avons donné le nom d'*oxyde céreux*, parce qu'il a un oxyde supérieur, et que les deux oxydes donnent des sels de propriété et de couleurs différentes. Le nom du radical *cérium* fut déduit de celui de Cérès (en l'honneur de la planète Cérès, alors récemment découverte par Piazzi), que Klaproth changea en *cererium* ; mais ce nom fut bientôt abandonné. Le minéral se compose principalement de silicate céreux, et reçut pour cette raison le nom de *cérite*. Plus tard on découvrit le cérium aussi dans les minéraux provenant d'autres localités ; par exemple, dans la gadolinite, l'orthite, l'allanite, l'yttrocérite, le fluorure de cérium, etc.

« Mosander découvrit, en 1839, que le cérite renferme, outre le cérium proprement dit, qui a deux degrés d'oxydation, encore deux autres métaux, qui tous deux n'ont qu'un seul oxyde ; il donna à l'un le nom de *lanthane*, de λανθανειν, *être caché*, et à l'autre celui de *didyme*, de διδυμοι, *jumeaux*. Il résulte des recherches de Mosander que ces deux métaux accompagnent constamment le cérium, même dans d'autres minéraux, mais avec des proportions variables ; ainsi les gadolinites renferment plus de lanthane, et les orthites des environs de Stockholm contiennent plus de didyme.

« Les oxydes de lanthane et de didyme ont tant de propriétés communes avec l'oxyde céreux qu'ils ne pourraient en être séparés par les réactifs ordinaires ».

Des recherches plus récentes ont prouvé que l'oxyde de didyme renferme encore un oxyde, c'est l'oxyde de *samarium*.

L'ancien oxyde de cérium était donc un mélange complexe.

D'après Hisinger, la cérite renferme en centièmes 68,6 parties d'oxyde cé-

reux, 18 de silice, 1,25 de chaux, 2 d'oxyde ferrique et 9 $^{1}/_{2}$ d'eau. Pour obtenir l'oxyde céreux, on fait bouillir avec l'eau régale de la cérite pulvérisée, on évapore la dissolution à siccité et on chauffe doucement le résidu. On dissout la masse dans l'eau, et on ajoute à la liqueur filtrée du benzoate d'ammoniaque ; le précipité qui se forme est du benzoate ferrique. On verse dans la liqueur de l'ammoniaque, qui précipite un mélange d'oxyde céreux et d'oxyde cérique. Ce précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on évapore la dissolution à siccité et on calcine le résidu dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le sel qui reste est dissous dans l'eau et précipité par la potasse ; le précipité obtenu est de l'hydrate céreux, qui jaunit rapidement au contact de l'air.

Dans ce précipité se trouvent l'oxyde de lanthane et l'oxyde de didyme.

Voici la méthode suivie par Mosander pour séparer ces trois oxydes.

Ces oxydes sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis précipités par la potasse ; on décante la liqueur éclaircie, et on y verse encore une solution concentrée de potasse ; on agite pendant qu'on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation complète de l'alcali et de la liqueur: l'oxyde céreux passe à l'état d'oxyde cérique. Au moment où la liqueur est saturée de chlore, le lanthane et le didyme, ainsi qu'une partie du cérium, se dissolvent en un mélange de chlorure et d'hypochlorite, en laissant l'oxyde ferrique sous forme d'une poudre d'un jaune pur; on le laisse reposer pendant 24 heures avec de l'eau de chlore dans un flacon fermé, afin de le débarrasser de quelques traces d'autres oxydes, et on le lave bien. Ce qui a été dissous par le chlore est précipité de nouveau par la potasse caustique ; on le soumet au même traitement, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité qui se dissolve dans l'eau de chlore sans déposer d'oxyde cérique.

L'oxyde cérique recueilli, qui a été épuisé par l'eau de chlore et lavé, est digéré à une douce chaleur, avec une solution de potasse, qui enlève de l'acide hypochloreux : à la place de celui-ci l'oxyde prend la potasse, qui, à son tour, est enlevée par l'acide nitrique étendu ; on lave ensuite l'oxyde et on le calcine. Il reste coloré en jaune citron.

Après avoir séparé l'oxyde cérique des oxydes de lanthane et de didyme, on précipite ceux-ci par la potasse, on lave le précipité avec soin, on le redissout dans l'acide sulfurique, on évapore la dissolution à siccité et on chauffe le résidu à la lampe à alcool, pour le débarrasser d'un excès d'acide sulfurique. Le sel ainsi obtenu possède la propriété, à l'état anhydre, de se dissoudre dans très peu d'eau à une température inférieure à 9° ; mais comme il se combine en même temps avec l'eau, il s'échauffe facilement au-dessus de cette température, ce qu'il faut éviter. Dans ce but, on place un vase, rempli de six fois plus d'eau que ne pèse le sel, dans un mélange de glace et d'eau, et on y introduit le sel pa[r] petites portions, jusqu'à ce que tout soit dissous.

On chauffe ensuite cette solution dans un bain d'eau jusqu'à + 40° : le sulfa[te] de lanthane devient insoluble, et se précipite sous forme d'une poudre faibl[e]ment colorée en rouge améthyste ; mais cette couleur est due au sel de didym[e]. La liqueur restante est alors devenue plus rouge qu'elle n'était. On l'évapo[re]

a siccité, et on chauffe le résidu jusqu'à ce que toute l'eau en soit expulsée; on répète la même opération, mais en chauffant la solution jusqu'à + 50°, et la maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne dépose plus de sel. Le liquide qui reste encore renferme principalement du sulfate de didyme.

Le sel précipité à chaud est du sulfate de lanthane, souillé de sel de didyme. On le débarrasse de son eau chimiquement combinée, et on le laisse ensuite se déposer, jusqu'à dix ou douze fois, en chauffant la solution préparée à froid, afin de l'obtenir parfaitement exempt de didyme, et d'un blanc de neige.

On dissout ensuite ce sel dans l'eau, et on précipite la solution par le carbonate d'ammoniaque; le précipité est bien lavé, desséché et calciné dans un creuset de platine; l'oxyde de lanthane reste comme résidu de cette opération.

Après la séparation du sulfate de lanthane, il reste, comme nous l'avons vu plus haut, une liqueur rouge qui renferme en dissolution le sulfate de didyme. On étend cette liqueur de son poids d'eau, aiguisée d'acide sulfurique, et on l'abandonne à l'évaporation dans un endroit chaud. La solution, lorsqu'il n'en reste plus que le dixième de son volume, se colore ordinairement en jaune, et on la décante de la masse saline qui reste au fond. Cette masse saline est formée de gros cristaux rouges, mêlés de petites aiguilles prismatiques. On y verse ensuite un peu d'eau bouillante, qui enlève les petits prismes, et qu'on décante rapidement. Les cristaux rouges plus gros qui restent sont redissous dans l'eau, la solution est traitée par l'acide sulfurique, et abandonnée à l'évaporation spontanée; on obtient ainsi de nouveau deux sortes de cristaux: des prismes rhomboïdaux, longs, minces, et des cristaux rouges plus gros, à nombreuses facettes. Les premiers, qui constituent le sulfate de didyme, sont soigneusement recueillis et séparés des derniers.

On dissout ensuite les cristaux de sulfate de didyme dans l'eau, et on précipite la solution par la potasse en excès. Le précipité obtenu est de l'hydrate de didyme, qu'on porte sur un filtre. Il est d'un violet bleuâtre et attire rapidement l'acide carbonique pendant le lavage et la dessiccation. Après la dessiccation, il est d'un violet faiblement rougeâtre. Par la calcination, il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et il reste de l'oxyde de didyme.

M. Delafontaine, en 1878, constata que le didyme impur extrait de la samarskite. présentait des bandes d'absorption nouvelles, qu'il attribua à la présence d'un élément nouveau à équivalent supérieur à celui du didyme. Il donna à ce corps le nom de *décipium*. Un peu plus tard, M. Lecoq de Boisbaudran parvint à extraire de la samarskite un oxyde à bandes d'absorption caractéristiques, qui était une base moins énergique que le didyme; il l'appela oxyde de *samarium*. En 1880, M. Delafontaine publia ses recherches sur le décipium; il avait trouvé que son équivalent était égal à 57, et que ses sels étaient incolores. Peu après, M. Marignac fit connaître ses recherches sur les oxydes qui accompagnent la terbine; il avait trouvé deux oxydes, provisoirement nommés $Y\alpha$ et $Y\beta$. Le spectre de $Y\beta$ était le même que le spectre du samarium; son équivalent était égal à 49,8, c'est-à-dire assez différent de celui du décipium; ses sels avaient une couleur jaune caractéristique. Tout dernièrement, M. Delafontaine a constaté que l'élément qu'il avait désigné en 1878 sous le nom de décipium

contenait en réalité deux métaux. Pour l'un, qui est caractérisé par le spectre d'absorption du samarium et par le poids atomique 50,5, il adopta le nom de *samarium*, et pour l'autre, de poids atomique égal à 57, qui ne possède pas de spectre d'absorption, il lui réserva le nom de *décipium*.

Gahn et Vauquelin tentèrent inutilement de réduire l'oxyde de cérium; cependant les expériences de Vauquelin, qui consistaient à chauffer violemment du tartrate de cérium avec de la suie et de l'huile, suffirent pour montrer que la substance obtenue était un véritable métal différent de tous ceux alors connus. Laugier, en 1814, en essayant d'obtenir le cérium à l'état métallique, n'obtint qu'un carbure de cérium.

« J'ai soumis, dit-il, à l'action des acides nitrique et nitro-muriatique, 25 gr. de cérite mélangée d'actinote. Ces deux acides dissolvent également bien ce minéral. Les deux dissolutions évaporées à siccité se sont prises en une matière gélatineuse qui s'est bientôt fondue en une matière rougeâtre solide. Cette matière s'est dissoute dans l'eau froide à l'exception d'une petite quantité de silice. La dissolution de cérium privée de son excès d'acide a été mêlée à de l'ammoniaque. Le précipité rouge de brique qui s'est formé a été recueilli, et après l'avoir fait bouillir avec de l'eau pour en séparer toute l'ammoniaque, je l'ai jeté sur un filtre et je l'ai lavé de nouveau. J'ai placé le précipité humide dans une capsule, et j'ai versé dessus une dissolution d'acide oxalique. Par la chaleur de l'ébullition, le précipité a changé de couleur, et s'est divisé en deux portions bien distinctes. L'oxalate de cérium a occupé le fond de la capsule sous la forme d'une poudre blanchâtre un peu rosée, et le fer est resté en dissolution. J'ai essayé de réduire l'oxyde rouge provenant de l'oxalate de cérium calciné. A cet effet j'ai pris 6 gr. de cet oxyde, et j'en ai formé une pâte avec une suffisante quantité d'huile d'olive. J'ai introduit la pâte dans une petite cornue de porcelaine, à laquelle j'ai adapté un appareil propre à condenser et recueillir le gaz. J'espérais obtenir par ce moyen la portion de métal qui se volatiliserait pendant l'expérience. J'ai été trompé dans mon attente. Il ne s'est dégagé que de l'acide carbonique, et j'ai retrouvé dans la cornue une matière noire, brillante dans beaucoup de points, qui pesait exactement les 6 gr. employés. L'oxygène avait été séparé, le carbone en avait exactement pris la place... »

Pour isoler le cérium, Mosander a suivi la marche que voici : Il a chauffé, dans un courant de chlore pur et sec, du sulfure de cérium, placé dans une boule de verre, de manière à le transformer en chlorure de cérium anhydre, puis il a dirigé sur ce dernier des vapeurs de potassium aussi longtemps que celles-ci ont été absorbées ; le résidu, épuisé par de l'alcool à la température de 0°, a laissé une masse pulvérulente d'un brun chocolat foncé, prenant sous le brunissoir une teinte métallique d'un gris foncé. Ce cérium était mélangé d'oxychlorure ; il était très oxydable dans l'air chaud ou humide, et dans l'eau.

Wöhler a réduit, par le sodium, le mélange des chlorures de la cérite fondu avec du chlorure de potassium. Il a obtenu des grenailles pesant jusqu'à 60 milligrammes et une poudre également métallique. Le cérium des grenailles a offert les caractères suivants : éclat métallique assez vif, couleur intermédiaire entre celle du plomb et du fer, malléable, tendre, d'une densité égale à 5,5 environ. Mais le métal obtenu par Wöhler était-il bien exempt de potassium?

Quand on chauffe, comme l'a fait Göbel, du formiate de cérium, ou de l'oxalate de cérium, ainsi que l'a indiqué Popp, à l'abri du contact de l'air, on obtient une poudre noire, combustible, inattaquable par les acides quand elle est pure, que l'on a décrite comme étant le cérium, mais M. Delafontaine a montré que cette poudre était un bicarbure. Il est donc probable que le cérium n'a pas encore été obtenu à l'état métallique.

Le lanthane a été obtenu, dit-on, à l'état compacte par MM. Hillebrand et Norton, par la décomposition du chlorure en fusion par un courant électrique. Ces deux chimistes auraient également obtenu le didyme par le même procédé.

YTTRIUM. HOLMIUM. THULIUM. ITTERBIUM. TERBIUM. SCANDIUM

Dans un minéral noir, particulier, différent de tous les autres, trouvé par le capitaine Arthénius, en 1788, à Ytterby, près de Stockholm, Gadolin découvrit, en 1794, une terre nouvelle, à laquelle on donna le nom d'*yttria*, dérivé d'Ytterby. Les minéralogistes appelèrent ce minéral *Gadolinite*, en l'honneur de Gadolin. On le rencontra ensuite dans plusieurs endroits de la Scandinavie, par exemple, à Dalarna, à Bornholm, à Hetteroë, et en Norwège.

Quelques années après, Vauquelin découvrit la glucine ; on crut alors que cette terre était identique avec l'yttria. Mais en 1802, Ekeberg montra que ces deux terres étaient différentes, et réussit à retirer de l'yttria de Gadolin environ 10 % de glucine. En 1814, Berzélius parvint à en extraire de l'oxyde de cérium. Après que Berlin eut examiné les caractères chimiques et les composés de l'yttria, regardée à cette époque comme un composé homogène, Scheerer publia, en 1842, quelques observations sur la couleur de l'yttria ; il fit observer que cette terre jaunit par la calcination et qu'elle peut être obtenue incolore par voie de réduction, ce qui devait dénoter la présence d'un corps susceptible de se suroxyder. Scheerer pensa que ce corps pourrait être soit l'oxyde d'un nouveau métal, soit l'un des oxydes qui accompagnent l'oxyde de cérium dans la *cérite*. Dans ses recherches entreprises en 1843, Mosander, par des précipitations réitérées et partielles de l'yttria, soit par l'ammoniaque, soit par l'oxalate acide de potasse, parvint à séparer l'yttria en trois oxydes différents. Il les appella *yttria*, *terbine* et *erbine*, noms dérivés d'Ytterby, localité où l'on avait trouvé la gadolinite. Les sels d'yttria et de l'erbine étaient incolores, tandis que les sels de terbine étaient colorés en rouge. L'erbine était jaune, et son sulfate donnait avec le sulfate de potasse un sel double peu soluble.

Mosander ne publia plus rien sur ces oxydes. En 1860, Berlin essaya de les séparer. A cet effet, il employa le premier la méthode, qui depuis a été si souvent repétée, de décomposition des azotates par la chaleur, en reprenant ensuite le résidu par l'eau. Il réussit ainsi à séparer l'yttria brute en deux fractions extrêmes. La terre dont l'équivalent était le plus élevé fut identifiée par lui avec l'erbine de Mosander, bien que cette terre donnât d'après Mosander, des sels incolores, tandis que celle de Berlin en donnait de rouges comme la terbine de

Mosander. « De là une confusion, dit M. Clève, professeur à l'Université d'Upsal. Tous les auteurs suivants ont adopté le nom d'erbine pour l'oxyde à sels rouges. L'autre fraction extrême, Berlin la regarda comme l'yttria pure, d'équivalent 37,85 (l'oxyde étant RO, ou 44,78, le second oxyde étant R^2O^3). Il pouvait diviser toutes les fractions intermédiaires en erbine et en yttria, et ne pouvait trouver le troisième oxyde de Mosander. Quelques années plus tard, M. Popp a maintenu que l'yttria était homogène, et M. Delafontaine que l'yttria contenait les trois oxydes de Mosander.

« En 1866, parut le travail classique de Bahr et Bunsen. Ces savants se servirent de la même méthode que Berlin, mais avec une modification. Lorsqu'on chauffe les azotates des terres de l'yttria, on obtient par le refroidissement de la masse, un peu après que le dégagement des vapeurs rouges est commencé, un verre transparent, qui, dissous dans l'eau bouillante, donne une solution parfaitement claire. Par refroidissement de la solution, on obtient des cristaux de sels basiques. Si l'on pousse davantage la décomposition, on obtient une masse pâteuse, qui est en partie insoluble. Bahr et Bunsen essayèrent la séparation à l'aide de la cristallisation des azotates basiques solubles, et par des opérations réitérées, ils arrivèrent à deux fractions extrêmes : l'yttria à équivalent 38,9, et l'erbine (de Berlin) à équivalent 64,3 et à sels rouges. Ils n'ont pas obtenu la troisième terre de Mosander. Ils ont décrit en détail le spectre d'absorption de l'erbine, découvert par Bahr en 1862, et aussi le spectre curieux que donne l'erbine, lorsqu'on la chauffe avec du borax au bec de Bunsen, spectre des bandes lumineuses correspondant exactement aux bandes noires du spectre d'absorption.

« MM. Bahr et Bunsen avaient examiné seulement un nombre limité de composés d'yttria et d'erbia. L'examen des sels de ces oxydes fut, pour MM. Clève et Häglund, en 1873, le but principal de leurs recherches. Ils ne réussirent pas à trouver la troisième terre de Mosander. Ils trouvèrent une ressemblance presque complète entre les sels d'yttria et d'erbia. Les derniers avaient seulement une couleur rouge, tandis que les premiers étaient incolores. L'équivalent trouvé pour l'yttria était 37,85, et l'équivalent de l'erbine 64,85 (les oxydes étant RO). Cependant M. Delafontaine défendait l'existence de la terbine, caractérisée par la faible solubilité de son sulfate double potassique et par l'équivalent 47,7.

« En 1878, MM. Lawrence Smith, Marignac et Delafontaine trouvèrent chacun de leur côté, dans la samarskite, la troisième terre, dont M. Delafontaine avait toujours maintenu l'existence, et qui, depuis, a été nommé la terbine. Mais, en même temps, MM. Marignac et Delafontaine trouvaient des raisons pour admettre dans l'yttria encore d'autres oxydes.

« Ainsi M. Delafontaine croyait qu'il se trouve, dans les fractions intermédiaires entre l'yttria et la terbine, un oxyde qu'il appela *philippine*, d'équivalent 45 à 48,5 (RO) caractérisé surtout par une bande d'absorption dans la partie bleue du spectre (longueur d'onde 450) et par son formiate, qui forme des cristaux nets. Plus tard, il reconnut que la philippine ne possède pas de spectre d'absorption, et que la bande 450 appartient à un oxyde noté par M. Soret *x*, appelé par M. Clève *Holmine*. Au surplus, il trouva l'équivalent plus élevé que

n'avait supposé (49-50). Dernièrement M. Roscoë a prouvé que la philippine n'est qu'un mélange d'yttria et de terbine.

« M. Marignac avait, pendant ses recherches sur la terbine, trouvé un oxyde jaune, caractérisé d'après M. Soret par un spectre tout particulier. M. Soret le désigna par *x*.

« Pour examiner la philippine de M. Delafontaine, Marignac soumit l'erbine au traitement de son azotate par la chaleur, d'après la méthode de Berlin, c'est-à-dire en chauffant l'azotate jusqu'à décomposition telle, qu'il se forme au traitement par l'eau des sels basiques insolubles. Il trouva alors que l'erbine, jusqu'à cette époque admise comme un corps homogène, était susceptible de se scinder. Il réussit à séparer un nouvel oxyde blanc à sels incolores, appelé l'*ytterbine*. Lorsque plus tard, en 1879, M. Nilson, en possession d'une quantité considérable d'erbine, répéta les opérations de M. Marignac, il trouva une nouvelle terre, la *scandine*.

« M. Clève, de son côté, essaya d'isoler la vraie erbine, l'oxyde à spectre d'absorption, et il trouva, avec l'aide de M. Thalen, que le reste de l'erbine, l'ytterbine et la scandine étant séparées, pouvait être scindé en trois oxydes, qu'il appela *thuline*, *erbine* et *holmine*.

« Peu après, M. Soret prouva que l'holmine de M. Clève n'était que son *x*, les deux oxydes ayant les mêmes raies. Il avait aussi déjà remarqué que la bande d'absorption de la thuline n'appartenait pas à l'erbine.

« Par ces recherches laborieuses, il était donc prouvé que l'ancienne yttria était un mélange très complexe d'*yttria vraie*, de *terbine*, d'*holmine*, d'*erbine vraie*, de *thuline*, d'*ytterbine* et de *scandine*, sans y compter la *samarine* et la *décipine* (voir *samarium* et *décipium*).

GERMANIUM

« L'analyse du minerai d'argent sulfuré de Freiberg, l'*argyrodite*, avait toujours conduit à un déchet de 6 à 7 p. 100. M. Winkler reconnut que ce déficit est dû à la présence d'un nouvel élément, voisin de l'antimoine, sous certains rapports, et qui parait devoir être rangé parmi les métalloïdes. Lorsqu'on calcine l'argyrodite à l'abri de l'air, elle fournit un sublimé cristallin noir de sulfure de germanium.

« Voici le procédé auquel s'est arrêté M. Winkler pour l'extraction du germanium. Le minerai finement pulvérisé est fondu au rouge sombre avec parties égales de soude et de soufre. Le produit, pulvérisé après refroidissement, est épuisé par l'eau bouillante, et le résidu, qui renferme encore du germanium, est de nouveau traité de même. La solution sulfurée, qui renferme du germanium à côté de l'arsenic et de l'antimoine, est neutralisée exactement par l'acide sulfurique et abandonnée à elle-même. Après vingt-quatre heures, le soufre se dépose avec les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et le germanium reste dissous. On sursature la solution par l'acide chlorhydrique et on la traite par l'hy-

drogène sulfuré qui y produit après vingt-quatre heures un précipité blanc de sulfure de germanium. Il faut, pour éviter qu'il se redissolve, le laver avec de l'acide chlorhydrique saturé d'hydrogène sulfuré, puis avec de l'alcool également saturé de ce gaz. Le sulfure de germanium est grillé, traité par l'acide azotique, et le mélange est évaporé et calciné. On a ainsi l'oxyde de germanium, qu'on purifie en le transformant en fluogermanate de potassium peu soluble ».

(*Traité de chimie* de Ed. Willm et Hanriot).

CHAPITRE VII

ZINC ET CADMIUM

ZINC

Lorsqu'on calcine dans un fourneau certains minerais de fer et de cuivre, il se forme, sur les parois internes de la cheminée, des dépôts grisâtres, assez considérables quelquefois pour obstruer le fourneau, si on n'a pas soin de les détacher à l'aide de ringards.

Ces dépôts, constitués par de l'oxyde de zinc impur, sont les *cadmies*, qui étaient bien connues des anciens. La cadmie provenant des fourneaux de l'île de Chypre passait pour la meilleure.

Les Grecs et les Romains connaissaient également la calamine, qu'ils désignaient sous le nom de *cadmie naturelle*.

« La cadmie, dit Pline, est un produit qui se sublime par l'action combinée du soufflet et de la flamme, et qui, en raison de sa légèreté, s'attache aux parois des fourneaux. Celle qui se trouve à l'ouverture supérieure de la cheminée s'appelle *capnitis* (de καπνός, vapeur), à cause de sa grande légèreté; celle qui est attachée à la partie moyenne du fourneau se nomme *botrytis* (de βότρυς, grappe), pour rappeler la forme sous laquelle elle se présente; elle est plus lourde que la précédente et plus légère que la troisième espèce, appelée *plakitis* (de πλάξ, croûte), qui adhère à la partie inférieure des parois de la cheminée; c'est un corps poreux comme la pierre ponce. Cette dernière espèce porte le nom d'*onykitis* lorsqu'elle est bleue au dehors, et qu'elle offre intérieurement les taches de l'onyx; elle se nomme *ostrakitis*, lorsqu'elle est d'un aspect noir et sale. »

Pline rapporte que « la pierre dont on fait l'airain (laiton) et qui est utile aux fondeurs, se nomme *cadmie*. » La pierre dont il parle dans ce passage est la calamine naturelle, car il fait remarquer que la cadmie qui se dépose sur les parois 'es cheminées, c'est-à-dire la cadmie artificielle, peut également servir à la fa-'ication de l'airain, mais qu'on l'emploie plus particulièrement en médecine. s gisements de calamine de Sardaigne durent être exploités dès l'époque ro-'ine, et peut-être plus tôt par les Carthaginois.

'oscoride, dans sa *Matière médicale*, dit que la cadmie se produit pendant la 'ation de l'airain, et qu'elle s'attache aux parois des cheminées.

« Le *pompholyx*, dont parlent Dioscoride, Pline, Galien, etc., était préconisé comme un ingrédient des emplâtres siccatifs. Il était préparé de la manière suivante : On construisait deux petites chambres l'une sur l'autre ; dans le milieu de celle d'en bas était placé le fourneau dont la bouche allait se rendre dans la chambre supérieure. Cette chambre avait le plafond voûté, selon Galien, et une petite fenêtre qu'on tenait fermée pendant la préparation du pompholyx. Quand le feu était bien allumé et le fourneau bien chaud, on y jetait, par la petite fenêtre pratiquée dans la chambre supérieure, du cuivre jaune ou de la calamine, qui, par l'action du feu, répandait d'épaisses fumées blanches. Ces fumées venaient s'attacher aux parois et à la voûte de la chambre, sous forme de petits flocons doux au toucher, auxquels on a donné le nom de pompholyx, et plus tard celui de laine des philosophes (*lana philosophica*). Les flocons qui retombaient sur le plancher inférieur, et qui étaient réputés moins purs, constituaient le *spodium* des anciens.

« Le *pompholyx* et le *spodium* ne sont donc que de l'oxyde de zinc, qui se produit chaque fois que l'on chauffe le métal au contact de l'air.

« Si, dans l'opération que nous venons de décrire, les anciens avaient évité le contact de l'air, ils auraient obtenu le zinc distillé, et personne ne leur aurait pu contester la connaissance du zinc métallique.

« Dioscoride dit : « Il faut recouvrir la dite cadmie de charbon, et la chauffer jusqu'à ce qu'elle devienne brillante ».

« Cette cadmie brillante serait-ce le zinc métallique, obtenu par la réduction du minerai (oxyde) au moyen du charbon ?

« Il est à regretter que Dioscoride n'entre pas ici dans de plus amples détails, et qu'il ne nous parle pas de la distillation. Son laconisme laisse le champ libre aux commentaires ». (Hœfer, *Histoire de la C4imie.*)

Contrairement à une opinion généralement répandue, le zinc a été connu des anciens, qui le nommaient ψευδάργυρος ou *faux argent*. M. Rossignol a démontré la véritable signification de ce mot dans un passage controversé de Strabon. Ce passage doit être ainsi traduit, d'après M. Rossignol : « Il est aux environs d'Andira une pierre qui, brûlée, devient du fer. Ensuite calcinée au fourneau avec une certaine terre, elle distille du faux argent ». Etienne de Bizance reproduisant la phrase de Strabon, la simplifie et l'éclaircit : « Andira, dit-il, où se trouve une pierre qui brûlée devient fer ; ensuite, calcinée au fourneau avec une certaine terre, elle distille du faux argent ; puis mêlée au cuivre, elle devient orichalque (laiton). Ainsi le racontent Strabon et Théopompe ».

« Le zinc, ajoute M. Rossignol, a aussi sa mine ou plutôt ses mines propres dont on l'extrait en vapeur ou en fusion ; ce sont la calamine, qu'on appelle encore *cadmie fossile*, et la blende ; or, ces deux mines contiennent toujours du fer avec du zinc, et la blende en plus grande quantité que l'autre (1). Voilà donc une pierre qui réunit déjà deux conditions de celle d'Andira, puisqu'elle contient du fer et du zinc ou du faux argent ; poursuivons. Nous venons de dire que le

(1) Il est inexact que la blende renferme toujours plus de fer que la calamine ; il y a des calamines très ferrugineuses, et des blendes très peu ferrugineuses.

laiton ou cuivre jaune s'obtient par la cémentation de la *cadmie des fourneaux*, ou concrétion du zinc sublimé ; on le produit encore en alliant le zinc fondu avec le cuivre rouge. Mais le plus beau et le meilleur à la fois (?), c'est celui que donne la cémentation de la même mine de zinc, cémentation qui consiste à réduire en poudre la pierre calaminaire, à la mêler avec une égale quantité de poudre de charbon un peu humectée, et à recouvrir de ce mélange des lames de cuivre rouge, qu'on met ensuite au fourneau. Voilà donc la troisième condition remplie, puisque la même pierre, s'adjoignant le cuivre, le transforme en laiton ».

La pierre d'Andira était certainement de la calamine, puisque chauffée avec le cuivre elle transformait ce métal en laiton ; mélangée avec une certaine terre (poudre de charbon ?) elle laissait distiller un métal blanc, assez dur, qu'on appelait faux argent. Il est donc très probable que le ψευδάργυρος des anciens était notre zinc.

« Le mot *faux argent*, dit Percy, paraît avoir été adopté pour indiquer un certain métal, ayant un peu la couleur de l'argent, et probablement aussi fusible et aussi dur que celui-ci. Les seuls métaux connus alors, qui peuvent avoir par leur aspect quelque ressemblance avec l'argent, étaient le mercure, le plomb et l'étain. Or, comme ces métaux sont très reconnaissables, on les aurait certainement désignés par leur nom propre, plutôt que de les désigner sous celui de faux argent. Il faut, de plus, faire remarquer que cette dénomination ne pouvait s'appliquer à deux de ces métaux, le mercure et le plomb, car il est clair qu'aucun d'eux ne peut communiquer au cuivre les propriétés attribuées à l'orichalque ».

M. Salzmann a trouvé dans les ruines de Camiros, détruite 500 ans av. J.-C., des bracelets creux remplis de zinc. Dans les ruines de Pompée, on a découvert, il y a déjà quelques années, un beau fronton de fontaine dont la partie supérieure est recouverte de zinc métallique.

Voici deux faits positifs qui prouvent indubitablement que les anciens ont su extraire le zinc de ses minerais.

Paracelse, alchimiste du XVI[e] siècle, appliqua, le premier, le mot *zinc* à un métal particulier, qui, suivant lui, est composé surtout de cendres de cuivre.

Le zinc fut apporté de Chine, où l'exploitation de ce métal semble remonter à une époque fort reculée, par les Portugais, un siècle avant l'époque où il fut répandu en Europe comme objet de commerce. Cependant, d'après Lohnein, on fabriquait le zinc à Goslar dès avant l'année 1617.

Au commencement du XVII[e] siècle, les Hollandais capturèrent un vaisseau portugais chargé d'une cargaison de zinc, qui fut vendue sous le nom de *speautre*, *spiauter*, *speauter* ou *spialter*, d'où le nom *speltrum*, introduit par Boyle, et le mot *speltor* qui est encore employé dans les ateliers d'Angleterre pour désigner ce métal.

Au XVII[e] siècle, le zinc était importé en abondance des Indes orientales en Europe, sous le nom de *tutenag*.

« Il y a longtemps, dit Bergman, que l'on retire le zinc pur de ses mines dans les Indes orientales ; du moins est-il certain qu'on en apporta le siècle dernier

en Europe. En 1647, Jungius parlait du zinc des Indes. On en apporte encore aujourd'hui sous le nom de toutenague, qu'il faut bien distinguer d'un alliage portant le même nom (1). Von Lohneiss écrivait en 1617 qu'on avait anciennement et pendant longtemps recueilli du zinc dans les fonderies de Goslar.... Erasme Ebner de Nuremberg est le premier qui, dès 1550, ait employé la cadmie de Goslar pour faire du laiton. »

Stahl a donné une description de l'usine à zinc de Goslar, que nous croyons intéressant de reproduire ici : « On tire le zinc d'une mine de plomb qui se fond difficilement, quoiqu'elle ne soit ni pierreuse ni stérile, et qu'au contraire elle soit assez nette et composée de feuillets ou lames petites et interrompues. Trois des côtés du fourneau où l'on fond cette mine sont construits en briques; la quatrième ou la partie antérieure se ferme avec une plaque composée de plusieurs carreaux de pierre grise qui se refend comme l'ardoise, mais qui résiste au feu. On ne laisse à cette plaque que l'épaisseur d'un pouce, afin que dans le même temps que la mine est en fonte, cette plaque puisse être rafraîchie par l'air extérieur, ou par des aspersions d'eau froide, si la fraîcheur de l'air n'est pas suffisante.

« On emploie douze heures de feu non interrompu pour achever chaque fonte de la quantité de mine que le fourneau peut contenir. La mine étant en fonte par le secours des soufflets, le zinc se sépare du plomb, s'élève en fleurs, dont la plus grande partie s'attache aux parois du fourneau qui sont construites en briques, et y forme une croûte de l'épaisseur d'une plume à écrire, de la consistance ou sous la forme d'une terre cuite à demi vitrifiée.

« A chaque nouvelle fonte, il s'applique une nouvelle couche de cette matière à la précédente, et toutes les couches réunies de plusieurs fontes rétréciraient la capacité du fourneau, si on n'avait pas la précaution de les en détacher de temps en temps. Ces croûtes sont la *cadmia fornacum*.

« On trouve adhérente à la plaque de pierre qui ferme la partie antérieure du fourneau, une autre matière (moins calcinée) semblable à un plomb fondu, dont quelques parties paraissent presque réduites en chaux.

« A la fin de chaque fonte de mine, on ôte les charbons embrasés du bas de cette partie antérieure, on y substitue du charbon grossièrement pulvérisé, non embrasé, et l'on frappe la plaque à petits coups de marteau. Le zinc qui s'y était attaché se revivifie, et coule comme un étain en fusion, mais beaucoup plus ardent que l'étain ne le serait, et avec une flamme si brillante, qu'en peu de temps il serait réduit en cendres légères et blanches, s'il ne prenait pas dans l'instant la forme de métal en traversant le charbon pulvérisé qu'il embrase en passant. On l'en retire aussitôt qu'il est refroidi, et avec un feu modéré on le refond pour le mettre en pains ou lingots.

« On fait aussi près d'Aix-la-Chapelle une espèce de zinc qu'on nomme *Arco*.

(1) Hellot nous apprend que le zinc qui provenait des Indes orientales, sous forme de petits lingots plats, était ordinairement falsifié par les Indiens, qui introduisaient pendant la fonte, au milieu du lingot, une masse de fer dont le poids était souvent le tiers de celui du lingot.

Il se fabrique en faisant fondre la calamine avec du charbon de bois. Ce qui est moins purifié que l'arco, lequel est assez impur lui-même, se nomme *Raulis*. Il faut le purifier une seconde fois pour en faire l'arco. Les fondeurs retirent encore une autre matière blanchâtre qu'ils nomment en flamand *Bloeme*, et qui n'est autre chose que des fleurs de la calamine adhérentes à la partie supérieure du fourneau qui a servi à faire l'arco. »

Mais dès le commencement du XVe siècle, la calamine était déjà exploitée à Moresnet, ainsi qu'il résulte d'anciens documents, dans lesquels on voit que la concession d'une mine de zinc est accordée par le duc de Limbourg, en date du 5 juillet 1435. Dans un compte de 1439, on signale la montagne de calamine qu'avaient coutume d'exploiter ceux d'Aix. Cette exploitation, alors abandonnée, devait remonter à une époque assez lointaine. En 1454, eut lieu la reprise des travaux de cette mine, après l'octroi qui en avait été fait par Philippe-le-Bon au sieur Arnold van Zevel. Les produits de la mine de la Vieille Montagne étaient calcinés, ou comme l'on disait alors brûlés sur place, au moyen du charbon de bois fabriqué dans la forêt d'Hertogenwald. Ils étaient ensuite livrés dans les différentes localités où l'on fabriquait le laiton. On en consommait à Aix, à Stolberg, à Cornélius-Munster ; mais les fabricants de laiton de Dinant, de Bouvignes, d'Oignies et d'autres localités du pays de Namur, achetaient la plus grande partie de la production et la faisaient diriger vers leurs fabriques par charrettes d'abord jusqu'à Visé, et ensuite en utilisant deux grands cours d'eau, la Meuse et la Sambre.

La fabrication du laiton en Belgique, au moyen de la calamine, est donc plus ancienne que celle de Goslar.

« Henckel, continue Bergman, avait à la vérité annoncé en 1721, qu'on pouvait obtenir du zinc de la pierre calaminaire, par le moyen du *phlogistique* ; mais il n'avait pas publié le procédé. C'est par la distillation qu'il a été retiré de ses mines par le célèbre Swab, conseiller du collège royal des mines, qui fit cette opération en 1742, à Vestervick en Dalécalie : il se proposait alors d'établir des ateliers pour retirer ce demi-métal en plus grande quantité ; mais plusieurs raisons lui firent dans la suite abandonner ce projet ; et l'illustre Margraff, qui n'avait aucune connaissance de ce qu'avaient fait les métallurgistes suédois, publia, en 1746, la méthode qu'il avait découverte de son côté.

« L'on ne connaissait pas les procédés par lesquels les Chinois traitent le zinc ; il y a plusieurs années qu'un anglais fit le voyage de Chine pour s'en instruire ; il revint dans sa patrie, et se flatta de rapporter des connaissances suffisantes sur cet objet ; mais il s'en réserva soigneusement le secret. Nous avons appris cependant qu'on en avait eu communication dans les ateliers de Bristol, où l'on assure que l'on a traité le zinc par la distillation *per descensum*. Nous avons déjà dit qu'on le distillait *per ascensum* avec succès en Suède, et qu'il avait été retiré dans la suite en plus grande quantité par MM. Cronstedt et Rinman, aussi savants en métallurgie qu'en minéralogie. »

D'après l'évêque Watson, cet anglais, dont parle Bergman, ne serait autre que le Dr Lawson, qui, à son retour en Angleterre, aurait fondé les premières usines à zinc à Bristol. D'autres usines furent établies dans la même localité, en 1743, par Champion.

Pendant fort longtemps, on ignora la nature de la blende. En 1744, Funk inséra dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm les résultats de ses expériences sur ce minéral, et annonça que la blende renfermait du zinc.

« Toutes les blendes, dit-il, donnent à la flamme une couleur d'un beau bleu, qui, comme on sait est propre au zinc. Il s'attachait aux parois des creusets une poudre et un enduit blanc, que l'on nomme *fleur de calamine*. Cette matière colorait le cuivre en jaune; elle lui donnait une augmentation en raison de la quantité qui était contenue dans chaque blende.

« Il suit de là : que toutes les blendes sont de vrais mines de zinc; que les blendes ne sont pas une substance dépourvue de métal, mais que c'est une mine ; que comme ces blendes se trouvent en plusieurs endroits de la Suède, nous n'avons pas besoin d'avoir recours à d'autres pour nous procurer du zinc et de la calamine. »

Cependant, on continua encore à rejeter la blende comme inutile. On prétend que c'est Sanderson qui parvint, en 1780, à extraire le zinc de la blende préalablement grillée.

Le zinc fut considéré pendant assez longtemps comme un corps composé. Albert-le-Grand pensait qu'il contenait du fer; Paracelse le regardait comme un cuivre altéré ; Kunckel, comme du mercure coagulé ; Schlutter, comme de l'étain rendu fragile par le soufre; Lemery, comme une espèce de bismuth.

Hellot, Pott, Malouin, Lassone, Bergmann, Monnet, Baumé étudièrent les propriétés de ce métal, qui fut alors reconnu comme métal particulier, différent de tous les autres métaux.

Après l'annexion des provinces belges à la France, en 1795, le gouvernement de la République exploita lui-même, pour le compte de la nation, la mine de la Vieille-Montagne ; mais ce système de régie amena bientôt une grande décadence dans l'exploitation. Le gouvernement impérial y renonça, et, en 1806, il concéda la mine à un chimiste liégeois, l'abbé Daniel Dony avec « l'obligation de faire les épreuves qui seraient reconnues utiles pour parvenir à réduire, à l'aide de fourneaux appropriés, la calamine à l'état métallique. »

Dony parvint à en extraire le zinc, et inventa le procédé d'extraction dit *procédé belge*. Le hasard eut une grande part dans cette découverte. Dony cherchait à fondre la calamine dans un four à réverbère. Supposant que le minerai n'était pas assez chauffé pour provoquer la réaction désirée, il eut l'idée de le mélanger avec de la poussière de charbon. Puis, afin d'observer ce qui se passait dans l'appareil, il adapta sur les parois du four un pot à fleurs qui faisait saillie en avant du massif. Il vit bientôt, avec étonnement, le zinc venir se condenser en gouttelettes à travers le petit trou percé au fond du pot, lequel servait d'allonge.

De 1806 à 1831, la métallurgie du zinc se développa à St-Léonard, grâce aux recherches dè Dony et aux efforts de Mosselman, dont les héritiers fondèrent la Société de la Vieille-Montagne.

En 1805, Sylvester et Hobson découvrirent la ductilité du zinc à 150°, ce qui permit de l'obtenir en feuilles minces; ses emplois devinrent alors beaucoup plus nombreux, et sa production progressa dans une énorme proportion. Héron

de Villefosse évaluait la production de ce métal, en 1809, à 7.750 tonnes; en 1881, elle était de 260.000 tonnes, dont 30.000 étaient fournies par l'Amérique du Nord.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU ZINC

Sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc a été préparé, pour la première fois, à Rammelsberg, par le prince Jules, duc de Brunswich, dit-on; il lui donna le nom d'*alun minéral.* On l'obtenait en grillant la blende, en lessivant le produit du grillage, et en faisant évaporer et cristalliser la liqueur; les cristaux étaient ensuite fondus dans leur eau de cristallisation, afin de chasser une partie de celle-ci; puis on agitait la liqueur,ce qui empêchaitla formation de gros cristaux.

On ignora la composition de ce sel jusqu'en 1728, époque à laquelle Geoffroy publia, dans les Mémoires de l'Académie, son *Examen des différents vitriols.* « La couperose blanche ou le vitriol blanc, dit-il, nous vient de Goslar en masses blanches, dures et grenues comme le sucre en caissons. Cette matière produit à peu près les mêmes effets que les autres vitriols dans tous les essais qu'on en fait. Elle dépose une terre jaunâtre, lorsqu'on la dissout dans l'eau; on en tire un acide vitriolique, lorsqu'on la distille; et après la distillation, elle laisse une matière rouge à peu près semblable au colcother.

« J'ai pris de cette terre jaune précipitée par le sel de tartre, et après une forte calcination, je l'ai essayée au couteau aimanté; elle m'a donné quelques marques de fer, mais en petite quantité, ce qui m'a fait connaître que le fer n'est pas la base principale de ce vitriol; mais ayant mis en fonte un gros de cuivre rouge avec un demi-gros de cette terre jaune précipitée, j'ai eu un bouton de cuivre beaucoup plus pâle qu'il ne l'était avant la fonte. Cette altération de couleur m'a fait soupçonner que la pierre calaminaire pourrait être une des substances qui entrent dans la composition du vitriol blanc.

« Pour confirmer mes conjectures, j'ai pris différentes espèces de pierres calaminaires sur lesquelles j'ai versé séparément de l'esprit de soufre (acide sulfurique). Il a fermenté avec toutes, excepté avec celle du Berry. Après une longue digestion, j'ai fait évaporer l'humidité jusqu'à ce que la matière ait été réduite en consistance de bouillie épaisse. Enfin j'ai exposé toutes ces matières à l'air; elles ont fleuri, et m'ont donné des marques de vitriol. J'espérais que la calamine de Goslar me donnerait aussi ce sel que je cherchais, parce qu'elle avait commencé à pousser des fleurs salines blanches assez styptiques, et que d'ailleurs je savais que dans les environs de Goslar, où l'on travaille la couperose blanche, on trouve des montagnes entières de pierre calaminaire, et une grande quantité de vitriol : cependant ces premières fleurs que j'avais remarquées, ont produit après un long temps un vitriol qui, résous et coagulé, s'est trouvé être un sel vitriolique verdâtre. »

Cette couleur verdâtre provenait de l'oxyde de fer contenu dans la pierre calaminaire employée par Geoffroy, lequel s'était transformé en sulfate dans le traitement par l'acide sulfurique.

En 1735, Brandt confirma les expériences de Geoffroy. Il constata que le vitriol blanc calciné, puis traité par le charbon et le cuivre, donnait du laiton, et que le zinc dissous directement par l'acide sulfurique produisait un sel semblable à ce vitriol.

La même année, Hellot prépara le vitriol blanc en attaquant le zinc par l'acide sulfurique.

CADMIUM

Ce métal a été découvert au commencement de l'année 1818. L'année précédente, la fabrique de produits chimiques de Schönebeck avait fourni à plusieurs pharmacies allemandes un oxyde de zinc impur, qui avait été obtenu en Silésie en procédant à la réduction du zinc, et que l'on avait débarrassé par lévigation des impuretés qui pouvaient s'y trouver à l'état de simple mélange. Cet oxyde de zinc fut rejeté en différents endroits par les médecins, parce qu'on trouva qu'après l'avoir dissous dans un acide il donnait avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune, que l'on supposa provenir de la présence de l'arsenic. Ces observations furent faites sur différents points, de sorte que plusieurs personnes, éloignées les unes des autres, se trouvèrent amenées à analyser l'oxyde de zinc en question, et firent simultanément la découverte du nouveau métal.

La première notice, publiée à ce sujet, fut celle que Roloff inséra dans le cahier d'avril 1818 du *Journal médical de Hufeland*. Peu de temps après, Hermann, propriétaire de la fabrique de Schönebeck, annonça qu'il avait trouvé un métal nouveau dans l'oxyde de zinc de Silésie. Mais alors Stromeyer rappela que, dès la fin de l'année 1817, il l'avait trouvé dans l'oxyde de zinc impur et dans plusieurs minerais de zinc, et qu'il lui avait donné le nom de *cadmium*, tiré de *cadmia fossilis*, dénomination sous laquelle on désignait autrefois la calamine.

Voici le procédé indiqué, le 10 septembre 1818 à la Société de Gottingue, par Stromeyer, pour obtenir le cadmium : On commence par dissoudre dans l'acide sulfurique les substances qui contiennent le cadmium, et on fait passer dans la dissolution, contenant un excès suffisant d'acide, un courant d'hydrogène sulfuré : le précipité qui se forme est recueilli et bien lavé ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et on chasse l'excès d'acide par l'évaporation. On dissout le résidu dans l'eau, et on précipite par le carbonate d'ammoniaque, dont on met un excès pour redissoudre le zinc et le cuivre qui auraient pu être précipités par l'hydrogène sulfuré.

Le carbonate de cadmium étant bien lavé, on le calcine pour chasser l'acide carbonique, et on réduit l'oxyde qui reste en l'exposant à une légère chaleur rouge, dans une cornue de verre ou de terre, après l'avoir mêlé avec du noir de fumée.

CHAPITRE VII

LE FER ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

FER

Le fer, quoique ayant été découvert par les hommes bien après l'or, l'argent et le cuivre, n'en est pas moins d'une antiquité fort respectable. Suivant M. Quiquerez, les vestiges des forges qu'on rencontre dans le Jura bernois remonteraient jusqu'à l'âge des cités lacustres. L'homme est-il redevable de ce métal si utile aux fers météoriques, qui durent tomber un peu partout à la surface du globe, et quelquefois en quantités assez considérables? Nordenskiold en a trouvé récemment au Groënland des masses nombreuses, qui atteignaient le poids de 20,000 kilogr. C'est fort probable, car dans les steppes de la Sibérie, en Laponie, etc., les indigènes se sont servi et se servent encore de blocs de fer météoriques pour en fabriquer des instruments de travail ou de guerre.

Plus tard, habitué déjà à traiter les minerais de cuivre, peu difficiles à réduire, l'homme essaya à convertir en métal les oxydes de fer si abondants à la surface de la terre, et dont la densité, la couleur avaient déjà frappé ses sens. Après quelques essais infructueux, et à l'aide d'appareils de fusion bien simples, il réussit enfin à obtenir ce métal précieux, dont les usages nombreux devaient croître d'une manière continue jusqu'à nos jours.

Proclus, commentant Hésiode, dit que la trempe du cuivre s'étant perdue, les hommes en vinrent ainsi à l'emploi du fer dans les combats. On a cherché à justifier, à l'appui des témoignages de l'histoire, la priorité du travail du cuivre sur celui du fer. Caylus insiste sur la facilité avec laquelle le cuivre entre en fusion et se prête aux empreintes, tandis que le fer qui n'est point apparent dans sa mine, n'était, d'ailleurs, pas connu en Grèce, en Asie, ni dans la partie de l'Afrique fréquentée des anciens. Buffon ajoute que la mine de fer étant plus difficile à fondre, il a dû se passer bien des siècles avant que les hommes aient trouvé le moyen de la réduire.

« Les Péruviens et les Mexicains n'avaient, dit Buffon, en ouvrages travaillés, que de l'or, de l'argent, du cuivre et point de fer... Nos premiers pères ont donc usé, consommé les premiers cuivres de l'ancienne nature; c'est pour cette raison que nous ne trouvons presque plus de cuivre primitif dans notre Europe,

non plus qu'en Asie ; il a été consommé par l'usage qu'en ont fait les habitants de ces deux parties du monde, très anciennement peuplées et policées, au lieu qu'en Afrique, et surtout dans le continent de l'Amérique, où les hommes sont plus nouveaux et n'ont jamais été bien civilisés, on trouve encore aujourd'hui des blocs énormes de cuivre en masse, qui n'a besoin que d'une première fusion pour donner un métal pur. »

Cependant les documents les plus anciens de l'histoire mentionnent ce métal, dont la découverte est attribuée, par chaque peuple, à un être divin. Les Hébreux font honneur de sa découverte à Tubal-Caïn, les Grecs l'attribuent à Cybèle, à Prométhée, aux Cyclopes, aux Corybantes, et surtout aux Dactyles du mont Ida. « Les Dactiles étaient, dit le scoliaste d'Apollonius, des enchanteurs et des magiciens qui passent pour avoir trouvé le fer. »

« On appela les Dactyles (mot signifiant proprement les *doigts* de la main) *magiciens, enchanteurs*, et ce nom s'explique sans peine. Que l'on se représente, en effet, l'étonnement des premiers hommes quand ils virent la terre ordinaire se transformer, sous les doigts des premiers métallurges, en une substance solide, brillante et sonore, et l'on concevra qu'ils aient supposé dans cet art quelque vertu surnaturelle » (Rossignol, *Les métaux dans l'antiquité*).

Comme le remarque Karsten, la preuve qu'on attachait un grand prix à ce métal dans les temps antiques, c'est qu'on croyait que la divinité n'avait pas jugé indigne d'elle de s'occuper du travail du fer, et les idées qu'on avait des forges de Vulcain et des Cyclopes peignent assez les obstacles que l'on rencontrait à le mettre en œuvre.

« C'est, dit M. Bataillard, vers la fin du XIVe siècle avant Jésus-Christ, que les Hellènes envahirent la Grèce. Ils s'y trouvèrent en relation directe avec les grands métallurges de race pélasgique et chamitique qu'on appelle les Dactyles, les Curètes, les Corybantes, les Cabires, les Telchines, les Sinties. Et cependant, encore au temps d'Homère, trois siècles au moins après l'établissement des Hellènes en Grèce, une dizaine de siècles avant J.-C., lorsque dans ces régions, comme en Troade, le fer avait déjà commencé à remplacer le bronze, tous les beaux produits de la métallurgie venaient aux Grecs de l'étranger, de Chypre, de Thrace, d'Egypte, de Sidon. L'érudit très compétent auquel j'emprunte cette remarque, M. E. Saglio (dans l'important article *Cælatura* du *Dict. des antiquités gr. et rom.*) ajoute : « Nulle part il n'est question dans les poèmes d'Homère de « l'exploitation des mines; les métaux que les Grecs possèdent leur sont ve- « nus par le commerce ou par la rapine. » Vers le même endroit, parlant de l'ouvrier en toute espèce de métaux, qu'on appelait χαλκεύς, parce que le cuivre ou le bronze « avait été le premier et était resté le plus communément employé » il dit encore : « Nous pouvons nous le figurer, ouvrier ambulant, venant quand il est mandé chez un homme riche, qui désire avoir de lui une arme ou une parure; celui-ci lui fournit la matière nécessaire... » N'est-il pas naturel de voir dans ces *ouvriers ambulants* des restes de ces peuplades pélasgiques qui se livraient depuis si longtemps au travail des métaux, et que les Grecs avaient supplantés, mais que certainement ils n'avaient ni détruites ni complètement expulsées. »

C'est aussi l'avis de M. Berthelot : « A la vérité, dit-il, les métaux usuels et urs alliages semblent avoir été transportés autrefois à travers le monde par s fondeurs nomades, analogues aux Tziganes et qui passaient partout. »

Et aujourd'hui même, les ouvriers nomades qui descendent des montagnes l'Auvergne, des Vosges ou des Alpes, sur les places et carrefours de nos llages, ne semblent-ils pas être les descendants de ces métallurges primi-'s?

« Un pochon en fer, muni d'un long manche, luté avec de l'argile mêlée de ottin de cheval, devient leur creuset, qui, d'ailleurs, est enterré jusqu'à son rd, de manière à être fortement calé. Ils le remplissent de charbon dont la mbustion est activée par un soufflet à tuyère légèrement plongeante. Sur ce rasier, ils jettent des morceaux de marmite, avec de nouvelles charges de harbon, au fur et à mesure du besoin. Les débris entrent en fusion, et le pro-uit liquéfié se rassemble dans la cuillère. Leur moulerie est tout aussi élémen-aire. Le sable se trouve dans le fossé de la route, et presque toujours sa con-istance est suffisante, parce qu'aux sablons produits par la trituration des gra-riers, s'est ajoutée une certaine quantité de terre grasse. Enfin, tout étant prêt, le pochon manœuvré à l'aide de son manche, sert à couler après avoir servi à fondre. C'est même, sans doute, de cet instrument rudimentaire et pourtant susceptible de se prêter à d'autres instruments métallurgiques qu'est dérivé le fourneau *à manche*, par suite des diverses modifications qu'il dût subir pour se prêter aux industries plus raffinées des usines » (Fournet, *Du mineur*).

Les Chalybes, qui habitaient sur les bords du Pont-Euxin, passaient pour très habiles à travailler le fer par l'emploi de la trempe. La connaissance de la trempe du fer est en effet très ancienne. Homère en parle d'une façon très nette, à propos de Polyphème, auquel Ulysse creva un œil avec un pieu. « Et il se fit entendre, dit Homère, un sifflement semblable à celui que produit une hache rougie au feu et trempée dans l'eau froide ; car c'est là ce qui donne au fer la force et la dureté. »

On ne connaît pas de peuple qui ait travaillé le fer et l'acier antérieurement aux Chaldéens et aux Assyriens, et il pourrait y avoir une grande part de vérité dans la théorie historique qui explique par la possession de ces deux métaux la longue et redoutable domination de Ninive dans le monde antique. Leurs armes, leurs cottes de maille, leurs casques, leurs outils, socs de charrue, pioches, pics, crochets, etc., étaient en fer. Ce métal entrait également dans leurs constructions. Diodore de Sicile, parlant des piles d'un pont qui traversait l'Euphrate à Babylone, dit que les pierres étaient assujetties par des crampons de fer, et les jointures soudées avec du plomb fondu.

On discute encore aujourd'hui pour savoir si les Egyptiens ont connu anciennement l'usage du fer. Quand on examine leurs obélisques, hauts de 30 mètres et travaillés artistement malgré la dureté du granit dont ils sont formés, quand on voit la netteté et la profondeur des hiéroglyphes taillés dans cette pierre, on est tenté d'affirmer que les Egyptiens devaient faire usage de l'acier trempé.

On n'a retrouvé cependant aucun instrument de ce métal remontant à une

époque un peu éloignée, sauf un morceau de fer encastré dans les assises de la grande pyramide de Gizeh. Mais on a remarqué que déjà, sous l'ancien Empire, les lames des outils tranchants représentés par les peintures étaient de trois couleurs différentes, les unes noires, les autres rouges et les autres bleues, ce qui paraît indiquer qu'il y en avait en silex, en cuivre et en acier.

Dans des peintures moins anciennes, on voit des bouchers affilant leurs couteaux sur des aiguisoirs bleutés qui seraient des aiguisoirs d'acier. Quoi qu'il en soit, il paraît certain que le fer n'était pas d'un usage bien répandu pendant les premières périodes de l'histoire égyptienne, et des traces cuivreuses retrouvées dans les arêtes des sculptures permettent de penser que ces arêtes furent taillées avec du bronze.

Les Carthaginois remplacèrent de bonne heure le bronze par le fer ; on a trouvé en Espagne, dans une galerie d'une mine de plomb argentifère, à 110 mètres de profondeur, des pics en fer à grains aciéreux, à côté de médailles carthaginoises.

Du temps de l'auteur du Pentateuque, le fer servait à fabriquer des glaives et des outils tranchants. Un passage du Deutéronome montre bien le prix qu'on attachait alors à ce métal. Dans sa description de la terre promise, Moïse dit aux Israélites : « C'est une terre où les pierres sont de fer; et où l'on peut extraire du cuivre des montagnes. » Cependant 830 ans avant J.-C. le fer est utilisé dans les constructions du temple de Salomon.

Les colonies égyptiennes qui fondèrent Thèbes et Athènes durent apporter dans leur nouvelle patrie la connaissance du fer, si elle n'y existait déjà. A l'époque de la guerre de Troie, ce métal est encore assez précieux, pour qu'Achille remette une boule de fer au vainqueur des jeux célébrés en l'honneur des funérailles de Patrocle.

L'homme devint peu à peu assez habile à travailler ce métal rebelle, pour qu'Alyate, roi de Lydie, offrit à l'oracle de Delphes une coupe en fer, d'un travail si parfait, qu'elle fut jugée digne de figurer parmi les présents les plus riches de l'oracle.

Lycurgue proscrivit l'or et l'argent de Sparte, et décréta pour la monnaie l'usage du fer. De la Grèce, l'art du forgeron passa en Italie, en Espagne et en Afrique. On vantait les mines de fer de la Noricie, et celles de l'île d'Elbe, exploitées 700 ans avant notre ère. Ces dernières semblent bien mériter l'épithète d'inépuisables *(inexhausta)* que leur donne Virgile.

Cependant les Romains ne connurent ce métal que quelques siècles plus tard. Mais ils l'employèrent ensuite à un grand nombre d'usages.

On trouve dans un grand nombre de localités de la France des vestiges d'anciennes fonderies de fer, ce qui prouve que les Gaulois, qui du reste étaient privilégiés par la présence du minerai dans leur sol et aussi par les forêts immenses qui couvraient alors la contrée, fabriquaient et travaillaient le fer. « Au delà des dates qui nous sont fournies par les Romains dans le récit de leurs luttes contre les Gaulois, dit M. Jules Garnier, l'histoire est muette pour nous éclairer sur les travaux sidérurgiques de nos pères ; mais il nous semble très probable qu'ils y étaient habitués depuis une époque fort lointaine.

« Le premier historien de la Gaule,Jules César,ne manque pas de mentionner perfection et l'importance du travail du fer en Bretagne ; c'est avec étonne-ment que le grand général voit les *barbares*, les Vénètes, qui peuplaient les côtes l'Océan, forger des chaînes et des ancres pour leurs navires, pendant que les mains employaient encore des cordages en chanvre pour retenir les vaisseaux. industrie du mineur, si intimement liée à celle du forgeron, fut même utilisée r nos pères pour essayer de résister aux envahisseurs. César nous l'apprend core, quand il nous dit qu'au siège d'Avaricum (Bourges) les habitants de la lle, habitués aux travaux des mines de fer, établissaient de longues galeries uterraines, au moyen desquelles ils venaient saper les terrassement que les omains élevaient autour de la ville ».

Cependant les Gaulois ne connurent l'acier que fort tard ; pour résister aux omains ils n'avaient que leurs épées en fer sans pointe, qui s'émoussaient con-re les glaives en bronze et les cuirasses de leurs envahisseurs. Mais ils appri-ent bien vite cette fabrication nouvelle, et, sous la domination impériale, pour utiliser l'habileté si renommée des ouvriers gaulois, on établit de grandes ma-nufactures d'État à Strasbourg et à Macon pour la fabrication des traits et des lèches, à Autun, Amiens et Soissons pour les boucliers et les cuirasses, à Reims pour les épées.

Comment le fer était-il obtenu dans l'antiquité ? Pour répondre à cette ques-tion, il suffit d'examiner les méthodes sidérurgiques employées encore par les peuplades sauvages.

Les esquimaux du Groënland, avant l'introduction dans leur contrée désolée les produits européens, se servaient de fer météorique pour fabriquer des armes et des couteaux ; ils détachaient par le choc des écailles d'un de ces blocs et les emmanchaient dans une rainure pratiquée dans un morceau de bois. Pallas rap-porte que les habitants des steppes de la Sibérie détachaient des lamelles des blocs de fer météoriques et les martelaient pour en faire des instruments de tra-vail. Le même fait a été constaté en Laponie. C'est là la première étape de l'in-dustrie du fer.

L'homme ensuite, plus habile dans les procédés métallurgiques, grâce à l'école qu'il avait faite en extrayant d'autres métaux de leurs minerais, parvint à ré-duire les minerais de fer en employant des méthodes très simples, qui ne de-vaient pas différer beaucoup de celle que Mongo-Parck et Schweinfurth virent mettre en pratique par les naturels de l'intérieur de l'Afrique.

Voici, d'après Schweinfurth, comment les Diours, peuplades de l'intérieur de l'Afrique, préparent le fer. « Les fourneaux dont cette peuplade fait usage sont des cônes d'argile qui n'ont pas plus de quatre pieds d'élévation, et dont la par-tie supérieure s'élargit en manière de gobelet. Tous ceux que j'ai vus différaient si peu les uns des autres, quant à la forme, qu'ils m'ont semblé avoir été cons-truits d'après un même modèle, rigoureusement suivi. Leur faible dimension tient à l'extrême difficulté qu'il y a d'empêcher l'argile de se fendre en séchant, difficulté qui s'accroît avec la masse. La cuvette supérieure communique par un étroit goulot avec la cavité qu'elle surmonte et qui est remplie de charbon. Elle reçoit le minerai sous forme de petits fragments d'environ un pouce cube. Le

vide intérieur du fourneau descend plus bas que le niveau du sol ; à mesure de la fusion, la fonte traverse le brasier et tombe dans le creuset au milieu d'une pile de scories. A la base du fourneau sont quatre ouvertures, dont l'une est assez grande pour permettre l'enlèvement du laitier ; les trois autres sont fermées par des tuyères qui atteignent le milieu du bassin. Il fut répondu à mes questions que jamais on n'employait de soufflet : qu'un feu trop vif était nuisible, et occasionnait une déperdition de métal. Un peu plus d'un jour et demi, environ quarante heures, est la période voulue pour assurer le succès de l'opération. Quand la flamme a traversé toute la masse de la cuvette, on présume que le fondage est terminé.

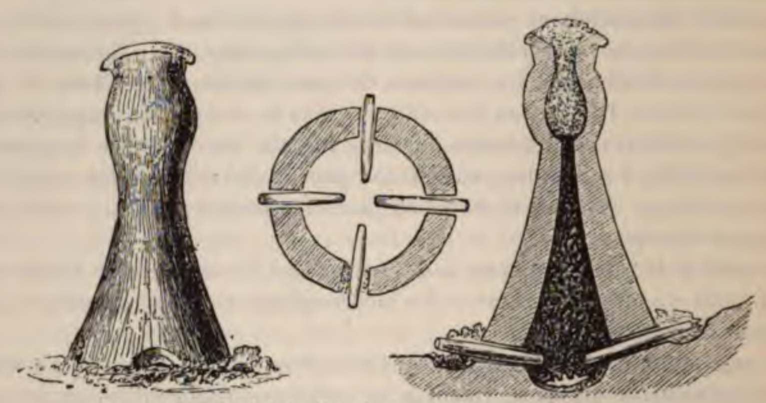


Fig. 64. Fabrication du fer en Afrique (Diours).

« Chez les Bougos, l'appareil et les procédés ne sont plus les mêmes : le fourneau est en général à trois compartiments, des soufflets y sont adaptés, et le minerai est disposé couche par couche, alternant avec les lits de combustible. Le dépôt du métal est refondu, et la portion la plus lourde, qui se détache par granules ou par folioles, est de nouveau soumise au feu dans des creusets d'argile. Ces parcelles chauffées au rouge, sont alors battues avec une grosse pierre, et réunies en un lingot dont un martelage suffisant chasse les dernières impuretés. Près de la moitié du métal s'éparpille dans le cours du traitement, et serait perdue si les ouvriers n'avaient grand soin de la recueillir. Très homogène et très malléable, le fer obtenu de cette façon égale tout à fait le meilleur fer forgé de notre pays. » (*Voyage au cœur de l'Afrique*).

Mongo-Parck décrit ainsi le procédé suivi par certaines peuplades de l'intérieur de l'Afrique.

« Les nègres de la côte, approvisionnés de fer à bon marché par les européens, ne tentent jamais cette fabrication ; mais dans l'intérieur, les indigènes fondent ce métal utile en quantités telles, que non seulement ils en façonnent eux-mêmes et pour leur usage toutes les armes et tous les instruments nécessaires, mais encore ils en font un article de commerce actif avec les États voisins. Pendant mon séjour à Kamalia, il y avait un fourneau à fer presque à ma porte ; le propriétaire et ses ouvriers ne faisaient aucun secret de leur manière d'opérer, et

me permettaient d'étudier à loisir le fourneau et de les aider à casser le minerai. Le fourneau d'argile avait la forme d'une tour circulaire de 3 mètres environ de hauteur, et de $0^m,90$ de diamètre, entouré, en deux endroits, de cercles d'osier, pour que l'argile n'éclatât pas et ne tombât pas en morceaux par l'action de la chaleur. Autour de la partie inférieure, au niveau du sol (mais pas aussi bas que le fonds du fourneau qui était presque concave) on avait pratiqué sept ouvertures, dans chacune desquellès passaient trois tuyaux d'argile ; ces ouvertures étaient replâtrées de telle manière que l'air ne pouvait entrer dans le fourneau que par les tuyaux dont l'ouverture et la fermeture servaient à régler le feu. Ces tuyaux se fabriquaient en gâchant un mélange compacte d'argile et de gazon autour d'un rouleau de bois uni que l'on retirait dès que l'argile commençait à faire prise ; on laissait les tuyaux sécher au soleil. Le minerai que j'ai vu employer était très lourd, de couleur rouge terne, tacheté de gris ; il était cassé en morceaux de la dimension d'un œuf de poule. On commençait par mettre dans le fourneau un fagot de bois sec,qu'on recouvrait d'une quantité considérable de charbon apporté des forêts voisines. Sur ce charbon, on étendait une couche de minerai, puis une autre couche de charbon et ainsi de suite, jusqu'à ce que le fourneau fût plein. On allumait par l'un des tuyaux et on soufflait pendant quelque temps avec des soufflets en peau de chèvre. L'opération marchait d'abord très lentement, et la flamme ne paraissait au-dessus du fourneau qu'au bout de quelques heures ; mais alors la masse brûlait avec une grande énergie pendant toute la première nuit, et les ouvriers surveillants ajoutaient du charbon par intervalles. Le jour suivant, le feu devenu moins ardent, on retirait quelques tuyaux, ce qui permettait à l'air de pénétrer plus librement dans le fourneau ; mais la température était encore très élevée, et une flamme bleuâtre montait à quelques pieds au-dessus du gueulard. Le troisième jour, à partir de la mise en feu, on enleva tous les tuyaux ; les extrémités de la plupart avaient été vitrifiées par la chaleur ; on en retira le métal que quelques jours plus tard, lorsque le tout était parfaitement refroidi. Une partie du fourneau fut alors abattu, et le fer apparut sous forme d'une masse irrégulière avec des morceaux de charbon agglutinés. Il était sonore, et la cassure sur les parties brisées offrait un grain semblable à celui de l'acier. Le propriétaire m'apprit que bien des parties de ce massiau étaient inutiles, mais qu'il restait encore assez de bon fer pour compenser le déchet. Ce fer, ou plutôt cet acier, est façonné en instruments divers par des chauffes successives à la forge, qu'alimentait une paire de doubles soufflets de très simple construction, faits de deux peaux de chèvre, et dont les tuyaux, réunis avant de pénétrer dans le foyer, fournissent un vent continu et très régulier. Le marteau, les tenailles et l'enclume sont de forme très ordinaire, et la main d'œuvre (surtout pour la fabrication des couteaux et des lames) ne manque pas de mérite. Le fer est, à la vérité, dur et fragile,et il exige beaucoup de main d'œuvre avant de se prêter aux usages économiques. (*Travel in the interior of Africa*, par Mongo-Parck. London 1799).

Le soufflet employé par ces sauvages est un perfectionnement important, qui ne s'introduisit qu'assez tard dans la métallurgie du fer ; en effet, dans les vestiges de fourneaux retrouvés par M. Quinquerez dans le Jura bernois, dans la

Haute-Alsace, dans le canton de Bâle, etc, il n'existe aucune trace de soufflet. On n'avait recours, à cette époque, qu'au tirage naturel, que l'on favorisait au moyen d'une cheminée placée au sommet du fourneau. Cependant l'usage des soufflets est relativement fort ancien, car Homère représente Hephœtos (Vulcain) réunissant les matières qui doivent constituer le bouclier d'Achille et les plaçant dans un fourneau dont le feu est activé par vingt paires de soufflets (φῦσαι).

Depuis un temps immémorial, les Hindous extrayent le fer de ses minerais par la méthode directe, comme l'attestent les énormes tas de scories qu'on rencontre dans diverses parties de l'Inde. Voici, d'après M. Blanford, attaché au service géologique de la carte de l'Inde, la description des procédés suivis à Orissa dans le bas Bengale :



Fig. 64. Foyer des Méhals (vue de côté).

« La forme des foyers représentés dans les figures ci-jointes est celles qu'ont adoptée les Méhals, tributaires d'Orissa ; on peut la regarder comme le type, avec quelques légères modifications, des foyers employés généralement dans le le Bengale inférieur. Le foyer qui a servi à faire les dessins était en feu pendant notre visite au village de Kunkerai, habité exclusivement, comme tous les villages de cette partie du Bengale, par des fondeurs de fer ; ils se distinguent des autres villages environnants adonnés à l'agriculture par la malpropreté, la pauvreté et la condition dégradée de ses habitants. Les fondeurs d'Orissa forment généralement dans le Bengale une classe à part ; ils appartiennent aux tribus aborigènes isolés sous différents noms, dans les parties montagneuses de la Péninsule, et que les ethnologistes modernes regardent comme les survivants dégénérés de l'ancienne race tamul. Il existe à Orissa plusieurs de ces tribus qui ont atteint différents degrés de civilisation : les fondeurs de fer du Talcheer et des districts voisins appartiennent aux grandes tribus des Köls ou Coles. Ils ont jusqu'à un certain point des habitudes nomades ; car ils ne restent dans un endroit qu'autant qu'ils y trouvent en abondance du minerai et du bois. A défaut de ces éléments, ou ce qui arrive souvent, à certains signes que ces communautés superstitieuses regardent comme de mauvais présages, ils se transportent

avec leur matériel dans des sites plus propices, où ils travaillent de nouveau. Les grandes pluies et les jungles dissimulent bientôt l'emplacement de ces villages abandonnés ; d'énormes tas de scories subsistent seuls pour attester pendant des siècles la vitalité de cet art encore dans l'enfance. On rencontre souvent des amas de scories dans les jungles où de mémoire d'homme il n'a existé aucune usine à fer.

« Dans le foyer que nous allons décrire, les seules parties essentielles, c'est-à-dire les parties communes à tous les feux d'Orissa, sont un corps cylindrique ou foyer proprement dit et un appareil à soufflets. Nous n'avons remarqué le plateau en terre incliné, avec supports en bois et en bambou, que dans quelques villages. Le foyer est des plus grossiers ; il est en sable très ferrugineux, humecté d'eau et pétri ; on le renforce ordinairement par une espèce de car-

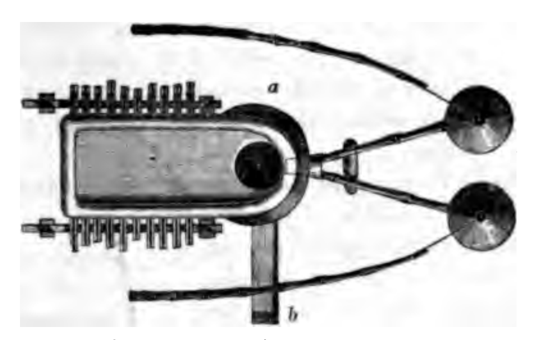
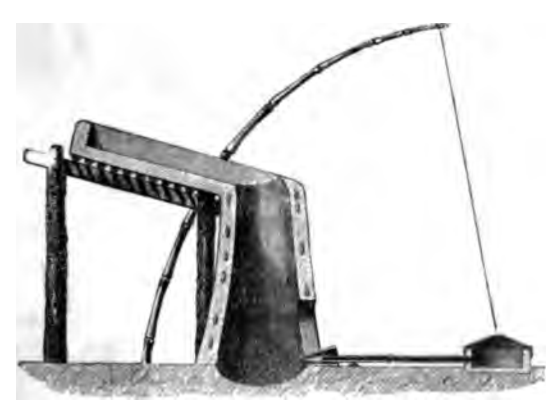


Fig. 65. Foyer des Méhals (plan).

casse ou par des cerceaux en bois flexible (fig. 66 et 68) sur lesquels la terre est appliquée. Sa forme varie entre celle d'un cylindre, plus ou moins circulaire, et un tronc de cône assez aigu ; les parois ont une épaisseur égale (environ


Fig. 66. Foyer des Méhals (coupe verticale par le centre et par l'un des soufflets).

0m,07) ou plutôt elles s'épaississent un peu à la base. Le foyer a généralement près de 0m,90 de hauteur et l'intérieur environ 0m,30 de diamètre ; mais les dimensions varient avec l'habileté de l'ouvrier ou plus vraisemblablement avec

la coutume ou le hasard. Deux ouvertures sont ménagées à la base du foyer : l'une sur le devant d'environ 0m,30 de hauteur, un peu moins large que le diamètre intérieur du fourneau, par laquelle on retire la masse de fer spongieux ; elle reste lutée, après y avoir introduit la petite tuyère conique, pendant la fonte. Cette tuyère est d'habitude faite avec les mêmes matériaux que le foyer, c'est-à-dire avec un sable rouge argileux, pétri à la main sous la forme voulue et desséché au soleil ; parfois on n'emploie pour tuyère qu'un cylindre d'argile détrempée, dans laquelle on fait un trou où pénètrent les cannes de bambou communiquant avec le soufflet. L'autre ouverture, plus petite, est placée sur l'un des côtés du fourneau au-dessus du sol ; elle établit une communication entre le fond de la chambre du foyer et une petite tranchée dans laquelle la scorie coule à travers une petite pile de charbon (fig. 64 et 65). La sole du foyer est légèrement inclinée vers ce chio afin de permettre à la scorie de couler librement ; celle-ci se solidifie au sortir du foyer, sous la forme de gâteaux vésiculaires que les ouvriers retirent avec des pinces.


Fig. 67 (vue de face).

« Le plateau incliné à l'arrière du foyer, comme nous l'avons déjà dit, n'est usité que dans certaines localités ; il est fait avec les mêmes matériaux et supporté par un lit de bambous qu'étaye un tréteau en bois. La provision de charbon empilée sur le plateau est poussée dans le foyer, au fur et à mesure des besoins.

« L'appareil soufflant d'Orissa est très ingénieux ; c'est peut-être de tous les soufflets à main celui qui réalise la plus grande économie de main-d'œuvre. On en voit des coupes dans les figures 69 et 70 ; ici gonflé et là comprimé.

Fig. 68. Coupe verticale suivant la ligne *a b* du plan.

« Il consiste en un tronc circulaire de bois dur, ordinairement du *mango*, grossièrement creusé et recouvert d'un morceau de peau de buffle percé d'un petit trou au centre. Dans ce trou passe une grosse corde au bout de laquelle est fixé un petit morceau de bois qui la retient en dedans du soufflet ; l'autre bout est attaché à un bambou recourbé et fiché en terre. Ce


Fig. 69. Coupe transversale de l'un des soufflets gonflés.


Fig. 70. Coupe de l'un des soufflets montrant le mouvement du pied pour comprimer.

mbou fonctionne comme un ressort; il tire la corde et avec elle l'obturateur cuir du soufflet sur toute la largeur. tandis que l'air entre par le trou du ilieu. Une fois rempli, l'ouvrier place son pied sur la peau, ferme le trou avec n talon, et portant tout le poids de son corps sur ce pied, comprime la peau chasse l'air dans le bambou creux qui communique avec le fourneau ; il tire ı même temps le bambou avec le bras correspondant. Deux soufflets semblaes sont placés côte à côte, et les cannes creuses de bambou débouchent dans même tuyère ; en sautant ainsi alternativement sur chaque soufflet, l'ouvrier btient un vent presque continu.

« Nous n'avons vu cette forme de soufflet qu'à Orissa. Cependant les soufflets arient beaucoup dans les différentes parties de l'Inde.

« Les dessins sont enjolivés sous le rapport de la régularité et de la netteté le la construction, mais les dimensions, etc., ont été fidèlement copiées sur l'original. »

Ces procédés primitifs perfectionnés peu à peu donnèrent un procédé d'extraction du fer, analogue à la méthode catalane, dont l'invention est attribuée aux Romains, et qui s'est perpétuée jusqu'à nos jours. Les scories retrouvées renferment, en effet, beaucoup de fer, comme celles de la méthode catalane, et peuvent être comparées à nos scories d'affinerie ou de puddlage. Cette méthode passa de l'île d'Elbe et de la Corse en Espagne et dans les Pyrénées, où elle est encore pratiquée à l'heure actuelle. Mais elle diffère des procédés primitifs en ce sens que le vent, au lieu d'arriver à la base du foyer, est lancé audessus de l'amas de charbon et de minerai. « La tradition encore vivante dans ces pays, dit M. Jules Garnier, nous apprend que ces petites forges à bras étaient d'abord à feu soufflé par de simples peaux cousues, des outres, en un mot. Plus tard apparut le soufflet en *éventail*, si répandu aujourd'hui ; on faisait alors 5 à 6 kilogr. de fer par opération. Mais le besoin du fer se faisant sentir davantage, les foyers s'élargirent, et l'on obtint jusqu'à 15 kilog. de métal à la fois ». Vers l'an 1500 on construisit dans les Pyrénées un marteau mû par une roue hydraulique, mais ce ne fut que plus tard, vers 1700, que l'on importa d'Italie la *trompe*.

« La découverte de la *fonte des minerais*, disent MM. Petitgand et Ronna, ne fut pas l'œuvre d'un jour, ni le résultat d'appréciations scientifiques ; elle fut l'œuvre patiente d'efforts individuels, *de secrets*, révélés et transmis par une simple routine.

« Que ces secrets aient été ou non le résultat d'une sorte d'instruction supérieure aux spéculations de la science, les théories ne se sont évidemment produites et n'ont pu se produire qu'après l'expérimentation persévérante des gens du métier.

« A l'origine, un trou de quelques décimètres de profondeur, creusé dans la terre, ou un vide dans un rocher, était rempli de bois et de minerai ; le vent aidait seul la combustion ; le feu réduisait le minerai au contact du charbon, et les gangues rencontraient dans la portion du minerai non réduite les éléments nécessaires à la fusion. Le faible degré de chaleur dégagée par un appareil aussi rudimentaire exigeait des minerais très fusibles ; de là, les longues difficultés

du traitement de certains métaux, comme le fer. Ces procédés informes sont ceux que l'on a retrouvés chez les aborigènes de l'Afrique et du Nouveu-Monde.

« Plus tard, on substitua à l'incertitude et à l'irrégularité du vent, l'action de l'outre gonflé d'air, et à ces appareils le bas foyer, le four à *masse*, à *lopins*, à *loupes* ou morceaux (*stuckofen*). On augmenta peu à peu la capacité de la cuve et on y accrut la chaleur à l'aide d'une insufflation plus puissante de l'air. Modifiés de diverses manières, suivant les pays, les *bas* et *moyens* foyers donnèrent lieu à autant de manipulations différentes connues sous les noms de méthodes suédoise. allemande, styrienne, carinthienne, corse, catalane, navarraise, biscayenne, etc., et quoique la métallurgie en ait plus tard perfectionné quelques-unes, nous les considérons avec M. Fournet. comme des indices de la première fabrication du fer, qui avait pour but de l'obtenir en parties réunies et immédiatement malléables. On reconnut pour le minerai de fer. que les produits se liquéfiaient mieux quand le fourneau était plus élancé, parce que la surélévation de température y était plus continue. On allongea donc les fourneaux de 2 à 3 mètres, puis à 5 et plus tard à 7 mètres ; c'était le *haut-fourneau*. La sédérurgie avait ainsi vaincu les difficultés qui entravaient ses progrès... Les ateliers, quittant les montagnes peu accessibles, s'implantèrent au fond des vallées, sur les cours d'eau pour y trouver la force motrice et les moyens de transport des matières premières ».

Les procédés primitifs de fabrication du fer offraient de grands inconvénients; comme on n'ajoutait pas de fondants, une certaine quantité de l'oxyde de fer, au lieu de passer à l'état métallique, se combinait avec les gangues du minerai pour constituer avec elles un protoxyde irréductible, mais fusible ; de là une perte dans la quantité du produit obtenu, qui pouvait, dans certains cas, devenir considérable. Quelques minerais compactes, tel que le fer oxydulé par exemple, quoique très riches, restaient intraitables par les bas-fourneaux, dont la température n'était pas suffisante pour en effectuer la réduction ; ce fait explique pourquoi, dans la plupart des contrées où abonde le fer oxydulé, celui-ci n'a été l'objet d'aucune exploitation sérieuse jusqu'aux temps modernes. En outre, il fallait, à chaque opération, refroidir les fourneaux pour extraire les lopins, et les rallumer ensuite, ce qui occasionnait une perte de temps et une grande consommation de combustibles. « A ces inconvénients, dit Fournet, se joignaient ceux de l'exiguité et de l'inconstance des produits, si bien que nos laborieux métallurgistes ont dû chercher à résoudre la question complexe de l'économie de temps, de charbon, de la matière métallique et du traitement du minerai qui, jusqu'alors, s'étaient soustraits à leurs opérations.

« En cela ils se laissèrent, comme d'habitude, guider par l'observation des résultats de leurs pratiques. Déjà les stukofen les plus élevés fournissaient, indépendamment des parties malléables, une certaine quantité de fer liquide, ou plutôt de la véritable *fonte*, qui les embarrassa peut-être dans le principe, mais dont les qualités, sinon la composition, ne devaient pas tarder à être appréciées. Un affinage du genre de celui qu'ils faisaient subir aux lopins pour les purger de leurs impuretés démontra, en outre, que cette fonte était conversible en fer non moins ductile que le produit habituel des anciennes opérations.

Dès lors l'idée d'activer le feu à l'aide de soufflets plus puissants et de donune plus grande hauteur aux anciens fourneaux, pour n'avoir plus que des ps liquéfiables, dut nécessairement germer dans leur imagination. Par cette lification, ils se débarrassaient de la nécessité de suspendre la marche de appareil, puisqu'une simple percée, établie au niveau du fond du creuset, isait pour faire écouler, à des intervalles convenables, les masses fluides qui cumulaient successivement dans sa cavité. D'intermittente qu'elle avait été qu'alors, l'opération devint continue. En sus, pour augmenter, par l'interition d'une plus forte chaleur, la liquidité des produits, tout en soustrayant, ant que possible, la fonte à l'action du jet d'air de la soufflerie, on eut soin rétrécir notablement la partie inférieure de la cuve.

Ces changements convertirent le *stuckofen* en *flussofen*, soit en français, le *fouru à lopins* en *fourneau de fusion*. Toutefois, il n'en restait pas moins à vaincre autre grande difficulté, savoir celle de l'amoindrissement des déchets occannés par l'action dissolvante de la silice. De nos jours, cette seconde partie problème paraît fort simple, puisque les nombreuses expériences des chimis-, nos devanciers, ont démontré que pour rendre le nouveau silicate plus fule, il suffit de déplacer l'oxyde de fer par une base plus énergique qui, mélurgiquement et économiquement parlant, n'est autre chose que la chaux ai-d'un peu d'alumine ou d'argile. Mais en se reportant à l'époque où ces proétés des corps étaient encore inconnues, on comprend que, par le fait, il y it à franchir un immense saut, et je ne puis mieux faire ressortir son amplile qu'en mettant le progrès en ligne avec les autres difficultés déjà vaincues.

Ainsi, selon moi et dans un sens général, une première ère fut celle de la nentation de minerais très riches dont on obtenait, selon leur nature, un iduit tantôt spongique, tantôt fondu, et que les fondants salins débarrasent de quelques impuretés. A ces sels succède la silice, qui laissait obtenir e partie métallique en déterminant la scorification d'une autre portion à laelle s'ajoutaient les corps étrangers. Enfin, vint la période de l'addition du caire pur ou argileux, ou autrement dit de la *castine* ou *herbue*, dont l'effet rmit d'extraire à peu près toute la substance utile contenue dans le minerai. st dans cette phase que nous nous trouvons actuellement à l'égard du fer, et ur y arriver, l'œil perspicace du fondeur suppléa encore une fois à l'absence s connaissances théoriques. D'heureux mélanges de minerais, les uns à gane siliceuse, les autres à gangue calcaire, lui permirent d'apprécier l'influence s uns sur les autres, et le raisonnement fit le reste. »

Pline parle de deux sortes de fer : le fer mou et ductile comme du plomb, et fer aigre et dur comme le bronze. Ailleurs il dit que certaines forges donient le fer le plus dur et le plus propre à trancher, tandis que d'autresproisaient du fer compacte pour les marteaux et les enclumes. Les Romains saient donc probablement, suivant les minerais et, sans doute, aussi le mode traitement, préparer, comme aujourd'hui encore avec la forge catalane, du r ordinaire et du fer cédat ou acier naturel. Ils employaient des fourneaux qui rapprochent beaucoup de nos bas-foyer ; on a retrouvé un de ces fourneaux Wandsford, dans le Northamptonschire, avec sa cuve, son creuset, et les ri-

goles de scories; il était formé d'une cuve ou tronc de cône renversé avec un ouvreau pour l'admission de l'air ou le soufflage, le retrait de la loupe et le départ des laitiers ; une dame en argile devait fermer le creuset.

Les Romains connaissaient les fondants. Théophraste parle de chaux et de pierres appelées pyromaques qu'on ajoutait pour la fusion des gangues.

Ces opérations métallurgiques se faisaient dans le voisinage des forêts, qui seules fournissaient le combustible nécessaire ; mais comme la réduction était fort incomplète, et que par conséquent il fallait une grande quantité de minerai, les fourneaux étaient situés sur le carreau de la mine, à proximité des forêts, cependant se rapprochant plus de la mine, dont les amas de scories indiquent assez exactement l'ancienne place.

A l'origine, il est probable que les fourneaux étaient placés sur les hautes montagnes, afin que le vent favorisât naturellement le tirage ; à cette époque, correspond un traitement irrégulier, imparfait, caractérisé par des scories très riches en fer ; plus tard, la fabrication fut plus soignée ; on souffla les fourneaux, qu'on put établir plus commodément au fond des vallées, près des cours d'eau, pour l'enlèvement facile des produits ; on obtenait alors une température plus élevée et plus égale ; les scories de cette seconde époque sont plus pauvres et se rapprochent beaucoup de nos laitiers actuels.

On obtenait un fer, souvent imparfaitement malléable, mélangé de scories et d'oxyde non réduit, qu'on portait sous le marteau et qu'on façonnait en loupes plus ou moins grossières, plus ou moins bien débarrassées des gangues et des matières étrangères. C'était l'enfance de la méthode catalane.

La date de la découverte de la fonte n'a pas encore été fixée d'une manière précise. On sait cependant qu'on fabriquait des poêles de fonte en Alsace, dans l'année 1490. De là les appareils propres à cette fabrication passèrent en Angleterre, puis dans la Saxe, qui ne les connut qu'en 1550. On leur apporta alors successivement certaines modifications ayant pour but de retarder la descente trop rapide du minerai et du charbon, et d'augmenter, plus bas, l'intensité du coup de feu qui doit liquéfier le tout : le haut-fourneau se trouva alors créé. Grâce à ces améliorations, l'opération fut continue ; le métal, uni au carbone, devint un composé liquide, c'est-à-dire la fonte, dont la conversion en fer ductile ne souffrait pas de grandes difficultés ; on put traiter alors non seulement les minerais difficiles à réduire, mais encore des minerais pauvres, et, par suite de l'addition des fondants, les laitiers ne retinrent que peu de fer.

Agricola, qui naquit en 1494 et mourut en 1555, paraît avoir connu la fonte, car il écrit : « Le fer du minerai est facile à fondre et on peut en faire la coulée. Quand le même fer, après en avoir enlevé la scorie, est ensuite chauffé au rouge, il devient malléable, et peut être travaillé sous le marteau et étiré, mais ensuite on ne peut plus le faire couler facilement, à moins de l'avoir refondu. » La dernière partie de la phrase est un peu obscure.

« Le plus vieux document écrit que nous possédions sur le travail de la fonte, dit M. Jules Garnier, est un poème en langue latine, composé par Nicolas Bourbon, en 1517 ; il est remarquable par l'exactitude des descriptions ; on y trouve une peinture frappante du travail du fer à cette époque, et nous ne sau-

s mieux faire que d'en donner ici une analyse complète. L'auteur nous tre d'abord le dieu Vulcain, qui lui apparaît pour lui ordonner de faire ıaître par ses vers les rudes travaux auxquels il se livre. Le Dieu s'étonne raison que les Muses le délaissent et ne répandent point parmi les hommes — qu'ils ignorent tous — d'exploiter le robuste métal. N'est-ce pas grâce er que le laboureur fait pénétrer la semence dans le sein des terres les plus ltes et les plus arides? Comment sans l'aide du fer enlever aux arbres et vignes cet excès de bourgeons parasites qui ne se développent qu'aux dé- ; des fruits? N'est-ce pas avec l'aide du fer qu'on taille les rocs les plus ;, qui doivent servir à élever nos demeures ou à les parer?

Il est vrai que le fer est aussi le métal de Mars, et qu'il fut toujours le lleur instrument des massacres.

Ainsi parla Vulcain: son visage était noir et terrible; ses gigantesques cy- ıes, à la chevelure couverte de rouille, au corps baigné de la sueur des tra- x, lui servaient d'épouvantable escorte. La vision s'évanouit cependant, s, fidèle à la voix du dieu des forgerons, notre jeune poète s'empressa de nter le fer.

Notre forge, dit-il, s'élève sur le territoire de Vandœuvre et sur les rives de ivière de Barse, et mon père Bourbon en dirige les travaux. Le premier tra- l de nos forges consiste à envoyer dans la forêt des hommes robustes, infati- ıles, habiles à manier la hache; bientôt, sous leurs coups, tombent et écla- t en mille pièces le rouvre, le chêne sauvage ou domestique, l'yeuse, le pin e hêtre. Le houx, le mélèse, le buis, se défendent par leur dureté contre les ;intes de la hache, ils restent seuls debout: il est vrai que le charbon qu'ils rniraient ne pourrait servir, il brûle en pétillant comme le bois du laurier, e une flamme brillante qui s'éteint aussitôt; le travail qui languit fait bouil- ıner de colère le forgeron actif.

« Mais le bûcheron a fini son œuvre; arrive le tour des charbonniers : st là une classe d'hommes pauvres, mal vêtus et sauvages; jamais ils ne tent de la profondeur des bois; pourtant ils sont heureux de leur sort : cha- ı prend un lot des arbres abattus et le mesure avec mon père, afin qu'ils lui ıdent bien le charbon correspondant et que de son côté ils ne les payent pas ıs qu'ils ne valent.

« Alors le charbonnier s'installe sur une place bien nette et bien sèche, car : la terre humide le charbon se cuit mal et se réduit en cendres; là il élève e immense pile de bois, à la base grande et large, au sommet plus étroit. Des ıilles vertes de hêtre et de chêne, mélangées de cendres noires, recouvrent ın manteau impénétrable à l'air tout cet amas de bois. Une ouverture étroite i débouche dans le bas de la pile permet seule à l'air d'arriver au centre du ıssif. C'est par là que l'on introduit le feu, dont les efforts lents, mais conti- s, doivent accomplir la carbonisation désirée. Aussitôt que le feu a commencé n action, on a bouché hermétiquement l'unique ouverture au moyen de ıilles et de terre grasse; on entend à l'intérieur gronder sourdement la ımme que l'on vient d'enfermer; la lutte commence entre le bois et l'élément structeur; elle s'annonce par d'épaisses colonnes de fumée, à l'odeur péné-

trante, qui s'élèvent dans les airs et tourbillonnent comme si elles étaient joyeuses de se trouver en liberté.

« L'ouvrier passe sept jours et sept nuits à surveiller soigneusement la cuisson ; il doit prévoir les pluies qui pourraient survenir, afin de combattre leurs effets nuisibles ; il doit savoir se guider pour cela sur les vents, l'aspect du ciel, les constellations et les diverses phases de la lune. Mais vers la fin du travail, le charbonnier peut prendre quelque repos au pied de sa *meule;* c'est là qu'à l'aube sa femme vient le trouver et le distraire de son pénible travail; elle lui porte son repas de la journée, l'ail, l'oignon, le sel, l'huile, une gourde pleine d'un petit vin et du lard bien gras. Parfois, la femme séjourne près de son mari ; ils ont alors élevé une petite cabane où ils prennent gaiement leurs repas.

« Quand la fumée et le feu cessent de s'échapper de la pile, on la découvre avec un râteau, et l'on voit apparaître les bûches, autrefois blanches, à présent complètement noires et désséchées ; pourtant leurs dimensions n'ont pas varié. Déjà, par crainte de la pluie, le charretier est accouru et se hâte de transporter le charbon à la forge.

« Parlons maintenant de l'ouvrier mineur. dont le pénible travail consiste à creuser sans cesse la terre, à pénétrer dans ses entrailles, à y découvrir les veines qui y sont cachées, pour les amener ensuite au jour où on les élève au moyen d'une corde que tire un appareil en tournant sur lui-même.

« Vous ignorez sans doute comment on distingue les lieux qui contiennent du fer ? Ici, les enfants eux-mêmes vous le diront : ils le reconnaissent à la coloration rouge du sol : mais sachez que le meilleur minerai est celui qui est le plus lourd et dont la couleur jaunâtre scintille çà et là : fondez-le, et il ne trompera point votre espérance, la coulée sera abondante. Mais, si le minerai est léger et de teinte pâle, semblable à de l'argile, il embarrasse le fourneau, malgré le secours des soufflets, et l'on n'en tire rien. Aussi faut-il laver tous les minerais ; les parties trop volumineuses sont grillées d'abord, cassées ensuite en morceaux, enfin lavées dans un courant d'eau.

« C'est alors que le minerai est conduit au fourneau. massif de forme carrée, dont l'extérieur est construit en pierres communes, mais dont l'intérieur est en roches très dures qui résistent admirablement à l'action destructive d'une ardente flamme, qu'active sans cesse le souffle de deux instruments en peau de bœuf, qui obéissent eux-mêmes à l'action incessante d'une roue à eau. Ces énormes poumons s'enflent et se désenflent tour à tour, pendant qu'au pied du fourneau le fondeur, quand le moment est venu, fait habilement couler la fonte, ou bien, armé de crochets en fer, décrasse le creuset, et, commandant aux soufflets, modère ou active leur action. Le fondeur veille toujours et dort à peine un instant, pendant les deux mois que dure la marche, c'est-à-dire jusqu'à ce que fourneaux et soufflets aient besoin de réparations.

« Alors que des ruisseaux de fer coulent du fourneau, l'oreille est frappée des sifflements aigus du métal en fusion : des tourbillons de flamme et de fumée s'élèvent dans les airs.

« N'oublions pas de mentionner l'ouvrier qui aide le fondeur ; son poste est

au sommet du fourneau, auprès de sa large ouverture, dans laquelle il jette du charbon et du minerai aussitôt qu'un vide tend à se former.

« D'autres ouvriers font avec de la terre des moules dans lesquels on coule la fonte ; ou bien ils fabriquent des bombes, ces machines infernales, présents des dieux en courroux et que Vulcain accorda tout d'abord aux Germains; enfin, ils coulent des canons qui servent à lancer les bombes, dont l'effet est comparable à celui du tonnerre et qui s'en vont au loin ébranler les murailles, détruire les villes et les forts.

« Ce n'est point encore le fer pur qui sort ainsi en fusion du fourneau ; cette fonte doit être reprise et purifiée au feu dans un four spécial où on lui fait prendre la forme d'une boule malléable et molle, que d'habiles forgerons allongent et unissent sous un immense marteau de fer mû par la force des eaux. Pendant que l'énorme marteau s'abat sur la masse de fer, toute la vallée, les montagnes et les forêts en retentissent jusque dans leurs parties les plus cachées : on voit alors le fer s'étendre, s'amincir en longues tiges, aussi facilement que le ferait la cire molle.

« A la fin de chaque semaine, mon père prend exactement le poids du fer fabriqué ; aussitôt accourent les charbonniers, les mineurs, les fondeurs et les forgerons ; ils viennent joyeusement toucher le prix de leur travail ; le compte de chacun est marqué sur un livre spécial pour éviter toute erreur ; car mon père ne veut ni être trompé, ni tromper personne. Quant aux ouvriers, leur bourse est à présent garnie, et ils se réunissent pour oublier leurs fatigues dans la joie d'un bon repas ; leurs esprits s'excitent sous l'influence du vin ; l'un porte la santé d'un camarade qui ronge jusqu'à l'os le mets qu'on lui a servi, tant son appétit est vif ; l'autre s'est étendu à terre et dort du sommeil de l'ivresse ; bientôt la confusion règne de toutes parts, ce ne sont plus que cris et discours incessants.

«.... Parfois même la querelle survient, les coups volent de toute part ; on est aux prises ; on renverse tout et le sang coule... C'est ainsi qu'en un seul jour on gaspille le fruit d'un labeur pénible et incessant, et qu'on se condamne à une éternelle pauvreté. Mais ne nous en étonnons point ; ces hommes n'imitent-ils pas en cela la conduite et les manières des grands ? Quand le pasteur sommeille, le troupeau s'égare !... Mais qu'on se garde de croire que je veuille dire que l'avidité des seigneurs s'endorme ! loin de là, rien, au contraire, n'est comparable à l'activité qu'ils mettent à augmenter leurs revenus, à défendre les injustices sur lesquelles s'appuie leur fortune, à faire tomber le malheureux peuple dans leurs filets et à le rendre victime de leurs fourberies.... Mais, suis-je imprudent ! Pourquoi, malheureux Bourbon, te laisser aller à une aussi téméraire franchise ?... »

Rapprochons de cette description celle d'une opération au haut-fourneau, telle qu'elle se pratiquait au XVIII[e] siècle, faite par le marquis de Courtivron :

« Les mines dites *en roche*, se tirent par quartiers plus ou moins gros, à la volonté de l'ouvrier qui fend les bancs ou lits de cette roche à mine, soit avec le coin, soit avec d'autres outils de fer. Ces mines furent employées d'abord sans aucune préparation ; on les jetait au fourneau par quartiers, comme elles étaient

tirées; on a construit ensuite des bocards, sorte de machine trop connue pour que je la décrive; c'est par leur moyen que la mine en roche est brisée en parties plus divisées; et c'est dans cet état qu'on la fuse aujourd'hui. Tout le monde sait que la façon la plus commune de traiter la mine de fer, soit en France, soit en d'autres pays, est de la jeter dans des fourneaux élevés dont les parois sont intérieurement revêtues de plusieurs murailles, et le fond des roches les plus dures, qui y forment comme une espèce de creuset; toute la capacité intérieure se remplit d'abord de charbon (de bois) que l'on allume et dont la chaleur est animée par l'action de deux gros soufflets mûs par l'eau au moyen d'une roue énarbrée; le fourneau étant échauffé à un certain point, on commence à y jeter la mine: celle en terre est mêlée avec une sorte de pierre nommée *castine*, et celle en roche avec une terre grasse et assez compacte qui est appelée *terre herbue*. Par des intervalles de temps égaux, la mine et le charbon sont jetés au fourneau; c'est alors que la violence du feu, après avoir vitrifié les parties terrestres et hétérogènes, opère la réduction par le contact immédiat du charbon et la communication de leur phlogistique, qui rend une forme absolument métallique à la matière la plus pesante qui se rassemble au fond du fourneau pour être reçue après l'entière fusion dans un moule où elle se consolide. Ces procédés se continuent plusieurs mois, et jusqu'à ce que l'ouvrage, c'est-à-dire la muraille intérieure soit entièrement calcinée ».

De Courtivron nous apprend, dans son Mémoire, qu'il entreprit des essais sur le mélange de divers minerais afin d'améliorer la qualité des produits, méthode qui n'était pas encore connue en France à cette époque. « M. Stahl, dit-il, dans un de ses ouvrages, parle d'un homme qui, au moyen du mélange de plusieurs mines d'Allemagne, qui, fondues seules ou alternativement ensemble, donnaient un fer de mauvaise qualité, en donnaient un excellent lorsque plusieurs de ces mines étaient fondues en même temps. Ces épreuves qui en France, n'ont été tentées par personne, m'ont paru mériter de l'être.., etc. ».

Pendant longtemps, les hauts-fourneaux marchèrent au charbon de bois. Cependant, comme nous l'apprend Percy, dès 1611, un brevet fut accordé par Jacques Ier, pour une durée de trente et-un ans, à Simon Sturtevant, pour l'emploi du charbon marin ou charbon de mine dans différentes opérations métallurgiques, entre lesquelles sont spécialement mentionnées l'extraction et la fabrication du fer. Cependant les essais faits avec la houille ne réussirent pas, et il s'écoula de longues années avant qu'on entreprit de nouvelles expériences à ce sujet. Ce fut Abraham Darby qui résolut ce problème, vers 1735, à l'usine de Colebrook. En 1730, Darby ayant pris la direction de cette usine et voyant que l'approvisionnement de charbon de bois faisait souvent défaut, essaya le traitement avec un mélange de houille crue et de charbon de bois; mais il échoua. En 1730 et 1735, il se décida à carboniser la houille en meules, comme ses charbonniers carbonisaient le bois. Il fit établir en plein air une sole à l'épreuve du feu, empila de la houille en un tas circulaire qu'il recouvrit d'argile et de scories, laissant accès à une quantité d'air juste suffisante pour entretenir une combustion lente. Ayant ainsi obtenu une certaine quantité de coke, il l'essaya en guise de charbon de bois. Il surveilla lui-même, durant six jours et six nuits con-

sécutifs, le chargement de son fourneau, sans sommeil régulier et prenant ses repas auprès du gueulard. Le sixième jour, après plusieurs échecs, la coulée se fit heureusement. Il tomba alors endormi dans la guérite du gueulard, et son sommeil fut si profond, que ses hommes, ne parvenant pas à le réveiller, durent le porter chez lui. Le problème était résolu, et l'emploi du coke dans les hauts-fourneaux devait se répandre peu à peu. La substitution de la houille ou du coke au charbon de bois dans la fabrication du fer entraînait l'accroissement de la pression du vent ; aussi ne tarda-t-on pas à introduire l'usage de machines soufflantes plus puissantes que les soufflets. Les premiers cylindres furent établis, en 1760, par le Dr Rœbuck, à l'usine de Caron.

La substition du coke au charbon de bois ne fut adoptée en France que quelque temps après les guerres de l'empire.

En 1828, un brevet fut accordé, en Angleterre, à James Beaumont Neilson, directeur de l'usine à gaz de Glasgow, pour « une application perfectionnée de l'air à la production de la chaleur dans les foyers et les fourneaux qui exigent l'emploi des soufflets ou d'autres appareils soufflants ». L'emploi de l'air chaud fut appliqué pour la première fois dans l'usine de la Clyde, en 1829, où il produisit une économie sensible. D'autres usines l'adoptèrent, et son usage se répandit peu à peu.

En 1814, Berthier publia un très intéressant mémoire sur la manière dont les gaz étaient employés en France pour différents usages, tels que la cémentation de l'acier, la cuisson de la chaux et des briques. C'est à Aubertot, propriétaire d'usines dans le département du Cher, que l'on est redevable d'avoir mis en faveur cette application. Il prit un brevet en 1811, et il il se contenta de se réserver seulement la partie du brevet qui avait rapport à la fabrication de l'acier cémenté. Ce fait mérite certainement d'être cité. « Loin, dit Berthier, de songer à contrarier les maîtres de forges dans l'emploi de tout le reste, il s'empresse de leur donner, avec une généreuse complaisance, les renseignements les plus détaillés et toutes les instructions qu'ils désirent. Presque tous ses voisins font usage de ses procédés depuis plusieurs années, et quelques-uns en retirent de grands bénéfices ».

Berthier attribue avec raison l'effet calorifique des gaz, en partie à leur chaleur propre et en partie à celle que développe la combustion de ces gaz en contact avec l'air atmosphérique. Comme preuve de la haute température déterminée par cette combustion, il invoque une expérience de Curaudau, qui consistait à diriger horizontalement dans la voûte d'un four à réverbère le courant de gaz du gueulard d'un haut fourneau. « Lorsque la voûte fut pénétrée de la même chaleur, dit Curaudau, que le gaz que j'y faisais affluer, concurremment avec un courant d'air extérieur, cette chaleur favorisa leur inflammation, de laquelle il résulta une émission de calorique d'une intensité vraiment surprenante ; ce qui nous démontra et à moi particulièrement, que ce phénomène était le résultat d'une combustion, et non celui de la chaleur concentrée par le courant des gaz qui affluaient sous la voûte ». Fabre-Dufour utilisa le premier les flammes qui sortaient en abondance du gueulard des hauts-fourneaux.

L'utilisation des gaz produisit une économie importante dans le prix de re-

vient; aussi fut-elle généralement adoptée, et se répandit-elle rapidement, surtout en Angleterre.

Presque jusqu'à la fin du siècle dernier, on employait un foyer peu différent de la forge catalane pour transformer la *gueuse* en fer malléable ; ce procédé est encore pratiqué en Suède et en Russie, et dans quelques autres pays, pour les meilleures qualités de fer, et le four avec une légère modification y est appelé *foyer de Lancastre*. Aussi longtemps qu'ils restèrent de petites dimensions, les hauts-fourneaux produisirent la fonte blanche ; celle-ci étant sans emploi pour le fondeur, devait être convertie entièrement en fer malléable, et forgée de la manière suivie encore dans les petites forges des pays déjà cités.

Pour convertir la fonte en fer, les procédés usités étaient nombreux, mais cependant ils consistaient tous, en principe, à décarburer la fonte dans un petit foyer, où le métal se trouvait toujours en contact avec les charbons. Comme le fait remarquer M. J. Garnier, il y avait dès lors antagonisme entre les *actions oxydantes* et les *actions réductrices*, qui se trouvaient agir, pour ainsi dire, en contact et parallèlement les unes aux autres : le résultat n'était donc obtenu que par une différence entre ces deux forces chimiques opposées. Cette différence, que l'habileté du forgeron favorisait autant que possible dans le sens désiré, ne pouvant néanmoins être bien marquée, l'opération était longue et consommait beaucoup de charbon. Mais en revanche le fer obtenu était très pur, car pendant une opération aussi prolongée toutes les matières de la fonte, autres que le carbone, qui nuisent à la qualité du fer, avaient le temps de s'en aller dans la scorie ou dans l'atmosphère sous des états différents.

Mais en 1784, Henry Cort inventa le *puddlage* ; voici la description textuelle de son brevet :

« Pour préparer, fabriquer et travailler le fer extrait de son minerai, ainsi « que la fonte en gueuse ou de toute autre nature (avec ou sans scories de fer, « des déchets ou des rognures de fer forgé). je fais usage d'un ou de plusieurs « fourneaux à air ou réverbères de dimensions appropriées à la quantité de « travail que l'on veut faire, et dont le fond forme une concavité, de manière à « contenir le métal arrivé à l'état liquide. Mon fourneau étant, pour la première « partie de l'opération, porté à un degré de chaleur convenable, en brûlant du « charbon de terre ou tout autre combustible, on fait passer le métal liquide « dans le fourneau à air, avec des spadelles ou autres instruments. Lorsque ce « fourneau à courant d'air est chargé de métal en gueuse ou de toute autre es- « pèce de fonte, il faut en fermer la porte ou les portes jusqu'à ce que le métal « soit suffisamment en fusion, et lorsque l'ouvrier découvre (par un trou qu'il « débouche de temps en temps) que la chaleur du fourneau a agi assez sur le « métal, il ouvre une petite ouverture ou les petites ouvertures qu'il convient « à mon avis de pratiquer au bas des portes (mais que l'on ferme hermétique- « ment, ainsi que les portes, quand on enfourne pour la première fois dans le « fourneau du métal froid) ; ensuite on travaille le tout, et on le fait sortir par « ces ouvertures, avec des ringards et d'autres instruments de formes appro- « priées : cette opération se continue autant qu'il est besoin pendant le reste « du travail. Après que le métal est demeuré quelque temps en fusion, il

produit un bouillonnement, une effervescence ou un mouvement intérieur analogue, pendant la durée duquel on voit s'exhaler une flamme ou vapeur bleuâtre ; jusqu'à la fin du travail, on continue (suivant l'occasion) de ramasser, de séparer, de remuer et d'étendre la masse métallique sur la sole, jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa fusibilité, qu'elle forme des fleurs et *prenne nature*. Pour produire cet effet, les opérations qui doivent suivre l'état de fusion sont les mêmes que celles que j'ai indiquées en premier lieu, soit que la fusion se fasse dans le fourneau à air, soit que le métal y ait été apporté dans cet état. Dès que le fer a suffisamment pris nature, il faut le ramasser en balles, appelées *loupes*, de grosseurs assorties aux usages qu'on veut en faire, et, en cet état, on l'enlève en dehors de la porte ou des portes du fourneau, quand tous les déchets, qui par hasard pouvaient rester, sont aussi retirés. J'ai trouvé que c'était une bonne méthode que d'utiliser ces petits « déchets dont je viens de parler en dernier lieu, ainsi que la scorie préalable« ment cassée par petits morceaux, et aussi toute sorte de rognures de tôles de « fer ou d'autres fers minces, appelés ordinairement « riblons » ou rognures « de forge, pour les jeter dans le fourneau en diverses quantités pendant l'opé« ration, qui consiste à amener le métal en fusion, à prendre nature avant qu'il « soit rassemblé en loupes ; à mesure qu'on ramasse et remue toute la charge « du fourneau, ces rognures se confondent avec les loupes, après que le métal « en fusion a formé des fleurs et a pris nature. Toute la partie ci-dessus de ma « méthode et de mon procédé pour préparer, fabriquer et travailler, est subs« tituée à l'emploi des foyers d'affinage ; mon invention n'a jamais été em« ployée ni mise en pratique par aucune autre personne. Le fer, ainsi préparé « et fabriqué, peut être ensuite mis en plaques, en paquets ou en morceaux, et « travaillé dans un fourneau à air, soit dans des creusets, soit en entassant « les morceaux de la même manière que dans les méthodes employées jusqu'ici « pour la fabrication du fer qu'on retire des foyers d'affinerie au coke, sans se « servir de pots ; mais la méthode et le procédé inventés et perfectionnés par « moi consistent à tenir les loupes dans le même fourneau, ou à les mettre « dans un autre ou plusieurs autres fourneaux à air, à les chauffer à blanc ou « jusqu'à la chaleur de soudure, et ensuite à les cingler sous un marteau de « forge ou avec toute autre machine, de façon à en faire des demi-loupes, des « plaques, ou à leur donner d'autres formes. On peut les chauffer dans la « chaufferie, d'après l'ancienne coutume ; mais ma nouvelle méthode consiste à « les remettre dans le même ou dans un autre fourneau à air, d'où je retire les « demi-loupes, et je les étire sous le marteau de forge ou autrement, comme « je l'ai dit en dernier lieu, pour en faire des barres, des demi-plaques, des « petites tiges carrées et martelées pour fil de fer ou autres usages ; et, après « avoir été cinglées dans la partie précédente du procédé, dans les dimensions « des cannelures de mes cylindres lamineurs par lesquelles on doit les faire « passer, les plaques sont par moi travaillées et passées par les laminoirs à « cannelures, de la manière dont j'opère sur le fer en barres ou forgé que je « mets en paquets, et chauffe, à cet effet, jusqu'à la chaleur de soudure. Cette « manière de passer toute espèce de fer, chauffé à blanc ou à la chaleur de sou-

« dure par des laminoirs cannelés, est entièrement de mon invention. Le fer « et l'acier préparés, travaillés, forgés et fabriqués par cette puissante application du feu et des machines, sont dégagés des impuretés et des matières « étrangères qui adhèrent lorsqu'ils sont fabriqués par les méthodes communément en pratique. L'acier est d'excellente qualité, et l'on obtient de bon fer « malléable en barres ou sous d'autres formes, de grandes ou de petites dimensions, et toute espèce de fer marchand, qu'il soit fait avec du métal travaillé « à la chaleur rouge ou à froid ; et l'acier poulle, qu'il soit fait avec du fer préparé, d'après le procédé ci-dessus ou de tout autre fer, réuni préalablement « en paquets, puis chauffé à blanc ou à la chaleur de soudure, passé à cette « chaleur par des laminoirs cannelés, suivant la méthode inventée par moi et « fendu par les cisailles ordinaires, égale l'acier fabriqué au marteau de forge « et au martinet. Cette découverte et tout ce perfectionnement sont le résultat « d'une application du feu et des machines telle que je l'ai décrite, plus puissante que celle que j'ai connue ou pratiquée auparavant par d'autres ; ils « sont entièrement nouveaux et contraires à toutes les opinions reçues parmi « les personnes familiarisées avec la fabrication du fer, et ma méthode peut « être complètement mise en pratique, sans qu'il soit nécessaire de recourir « aux foyers d'affinerie, au charbon de bois ou de coke, aux chaufferies ou « foyers creux, et sans qu'il soit besoin de donner du vent avec des soufflets, « des pistons ou autrement, ou sans faire usage de castine dans aucune partie « de l'opération. Le travail se fait entièrement avec un ou plusieurs fourneaux, « selon la quantité de matière ou le temps dont on dispose. »

L'année précédente, en 1783, Cort avait pris un brevet pour les laminoirs cannelés, connus aujourd'hui sous le nom de laminoirs à puddler, à l'aide desquels la loupe, provenant d'un forgeage préliminaire de la balle, pouvait être étirée en barres, au lieu d'être, comme jusqu'alors, étirée sous le marteau. Henry Cort, par ces deux inventions, rendit à la métallurgie du fer un service aussi important que celui que Darby avait rendu à la fusion du minerai, par la substitution du coke au charbon de bois. Sept ans environ après l'introduction du four à puddler, un rapport fait aux commissaires de la marine anglaise, constatait que 50.000 tonnes de fonte étaient transformées chaque année à l'aide des moyens imaginés par Cort. On peut donc en conclure qu'ils furent promptement appréciés.

Environ trente ans après l'invention du four à puddler, Samuel Baldwyn Rogers y ajouta un perfectionnement important en remplaçant la sole de sable de Cort par une sole en fonte protégée par un revêtement d'oxyde de fer ; la durée de l'appareil fut ainsi augmentée, et la qualité du produit améliorée.

Les améliorations apportées successivement au haut fourneau, l'invention du puddlage, l'emploi du coke au lieu de charbon de bois, aussi bien pour fondre le minerai que pour convertir la fonte en fer, amenèrent une économie notable dans les deux opérations.

Une consommation plus importante de la fonte et du fer forgé fut le résultat naturel de l'abaissement des prix. L'invention des chemins de fer, la construction de nombreuses machines à vapeur et de navires en fer, donna une impulsion con-

sidérable à la sidérugie. Mais le fer, qui cependant avait été considéré jusqu'alors comme type de force et de solidité, n'était pas assez dur, assez résistant pour quelques-uns des usages auxquels il devait être employé, et l'acier n'était pas produit en assez grande quantité pour lui être substitué. Le procédé inventé par Bessemer, en 1855, donna une solution satisfaisante aux désirs des métallurgistes.

Mais, avant de parler du procédé de Bessemer, il est nécessaire de jeter un coup d'œil rétrospectif sur les différentes méthodes employées, jusqu'à cette époque, pour la fabrication de l'acier.

L'historique des différents aciers a été fait d'une façon très complète, surtout en ce qui concerne la France, dans les *Annales des mines*, (1846) par M. Le Play. Il nous suffira donc de donner les passages les plus intéressants du travail de cet ingénieur, pour mettre le lecteur au courant, non seulement de cette importante question historique, mais encore pour lui faire connaître les idées qui régnèrent jusque vers le milieu du XIX[e] siècle sur la théorie de l'aciération, idées fausses qui ne tardèrent pas à disparaître lors de l'apparition des procédés modernes de fabrication de l'acier.

ACIERS

Aperçu historique sur les aciéries françaises, et en particulier sur les aciéries de cémentation.

« *Première période des aciéries de cémentation* : *(1687-1722)*. — La France qui, depuis le règne de Louis XIV, s'est constamment préoccupée de lutter contre la prépondérance commerciale et politique de la Grande-Bretagne, n'a pas attendu, comme on l'a inexactement annoncé, jusqu'à l'année 1817, pour entreprendre la fabrication des aciers de cémentation. Dès la fin du XVII[e] siècle, on apprécia très nettement en France l'importance de l'art nouveau qui venait de se développer en Angleterre (1). Tout d'abord on comprit que l'intérêt national commandait de fabriquer les aciers cémentés avec des matières premières fournies par le sol du royaume : et cette condition fondamentale fut imposée aux nombreux ouvriers que l'on fit venir dans ce but d'Angleterre et même d'Allemagne et d'Italie, où l'art de la cémentation paraissait alors prendre un développement qui ne s'est point soutenu. Le gouvernement français contribua, autant qu'il dépendait de lui, à l'essor de la nouvelle industrie, en accordant des faveurs et des secours d'argent. Bien que l'ancienne monarchie ait toujours eu pour règle de maintenir les fers et les aciers à bas prix sur le marché intérieur, au moyen de tarifs peu élevés, pour l'entrée, et assez élevés, au contraire, pour la sortie, on crut devoir, à la suite de quelques succès de l'industrie naissante, donner une prime aux aciéries indigènes. Dès l'année 1687, c'est-à-

(1) Mémoire sur la fabrication de l'acier en Yorkshire, *Annales des mines*, 4[e] série, t. III. Page 628.

dire trois ans avant que l'Angleterre n'augmentât le droit imposé à l'importation des aciers allemands, le droit de 2f,41 par 100 kilogr. (1) établi par le tarif de 1664 fut porté à 12f,41. Plusieurs fabriques établies dans cette première période, livrèrent quelques produits au commerce ; deux de ces fabriques, situées dans la partie occidentale des Pyrénées, produisirent même des qualités qui furent jugées d'abord peu inférieures aux aciers naturels d'Allemagne ; mais, en résumé, tous ces efforts restèrent infructueux, et dans cette première période de l'histoire de nos aciéries, il fut impossible de fonder aucune fabrication régulière sur l'emploi des fers indigènes. En 1701, le tarif fut réduit à 6f,21, et en 1704 il fut ramené au taux de 1664. Les mécomptes que causèrent ces tentatives, tant aux particuliers qu'au gouvernement, furent si graves et si nombreux, que Réaumur crut pouvoir, vers 1722, résumer dans les termes suivants, l'état de l'opinion publique :

« ... Le royaume qui a des aciers communs à revendre manquent de ceux-ci « (les aciers fins) : il lui coûte tous les ans des sommes considérables pour se « fournir d'aciers fins, aussi n'est-il rien que l'on ait tenté plus de fois que d'é« tablir des manufactures pour convertir nos fers en acier ; c'est un art qui est « conservé mistérieusement dans les païs où on le pratique.

« La cour a cependant été accablée, et surtout depuis trois ou quatre ans, de « François et d'étrangers de tous païs qui, dans l'espérance de faire fortune, se « sont présentés comme ayant le véritable secret de convertir le fer en acier. « Mais comme on n'a vu aucuns fruits de leurs travaux, et des grâces qui ont été « accordées à plusieurs, on a presque regardé comme des chercheurs de pierre « philosophale ceux qui promettoient de changer les fers du royaume en aciers « excellents...... »

« Cette disposition des esprits, résultat naturel et logique de l'expérience acquise, eût vraisemblement conduit l'industrie française à la solution la plus sûre, ce qui consistait simplement à asseoir notre fabrication d'acier sur les mêmes bases qui donnaient alors à celle de l'Angleterre un si grand essor. Le succès était d'autant plus assuré dans cette voie que, pendant toute la durée du XVIIIe siècle, les fers du Nord furent admis en France moyennant un droit extrêmement modique (2) ; tandis que les mêmes fers furent presque constamment soumis en Angleterre à un droit d'entrée fort élevé. La haute importance qui s'attachait à l'emploi des fers indigènes, dans la fabrication des aciers, préoccupait les esprits, en Angleterre, aussi vivement qu'en France, et c'est en partie sous cette influence que des droits considérables y furent maintenus jusqu'à l'année 1828. Le tarif français assurait donc une grande supériorité aux aciéries qui se seraient établies en France, en vue d'élaborer les meilleurs fers suédois :

(1) Les conversions des unités anciennes en unités métriques ont été faites en admettant que le droit de 1 livre tournois par cent livres poids de marc, est équivalent à celui de 2f,0684 par 100 kilogr.

(2) Le tarif de 1664, qui a été le point de départ de la législation douanière du XVIIIe siècle, avait établi, sur les fers importés en France, un droit de 0f,62 par 100 kilogr. ; en 1791, le droit n'était que de 4f,08 par 100 kilogr., y compris le droit de marque montant à 2f,04, et qui fut supprimé l'année suivante ; en 1797, le droit était réduit à 0f,51.

il y a lieu de présumer que si, dès le milieu du XVII[e] siècle (1), nos fabricants ssent été éclairés sur la haute valeur des fers de Danemora, considérés com- e matière première des aciéries de cémentation, ils eussent pris immédiate- ent, dans cette branche d'industrie, la prépondérance qu'une regrettable pré- cupation abandonnait sans lutte aux fabricants anglais.

« *Deuxième période des aciéries de cémentation : (1722-1793). Travaux de Réaumur.*

- C'est dans ces circonstances que Réaumur entreprit en 1715 les célèbres cherches dont les résultats, successivement publiés de 1720 à 1722, exer- rent une si grande influence sur l'opinion, et ouvrirent une deuxième pé- iode dans l'histoire de nos aciéries de cémentation. Réaumur admit précisé- ient pour point de départ de ses travaux le fait que repoussait l'expérience dé- à acquise, et sur lequel, après un nouveau laps de 130 ans, on vient demander les expériences en se fondant sur la nouveauté de la question. Réaumur ne ca- che pas que sa conviction était arrêtée à l'avance sur ce point que les fers fran- çais étaient aussi propres que les fers suédois à être convertis en acier : et à ce sujet il s'exprime ainsi, au début de son ouvrage :

« La possibilité de la conversion du fer en acier n'avoient pas besoin d'être « prouvée, elle étoit démontrée de reste par le succès avec lequel on y travaille « en Angleterre, en Allemagne, en Italie, etc. Toute la question étoit donc de sa- « voir si, avec le secret pratiqué dans les païs étrangers, nous pourrions, de « nos fers, faire des aciers qui égalassent ceux qu'ils font des leurs ; ou après « tout, notre pis aller devoit être de travailler en France à convertir en acier des « fers étrangers, comme on y travaille en Angleterre où on fait d'excellents « aciers avec du fer de Suède, qui, à Paris, ne nous coûte en certains temps, « guère plus que les fers du royaume ; et qui dans nos ports, est quelquefois à « aussi bon marché que celui qui vient de nos mines. Mais l'examen que j'avois « fait des fers du royaume, et que j'avois eu occasion de faire à fond, lorsque « j'ay décrit nos différents fourneaux et forges à fer, et tous les arts qui mettent « en œuvre ce métal, cet examen, dis-je, m'avoit fait connoître que nous avions « des fers de tant de qualités différentes, qu'il me paraissoit hors de doute que « nous en avions de propres à devenir d'excellent acier, de quelque nature que « l'acier le demandât....... Je supposai donc, et je crus pouvoir supposer le fer « propre à être converti en acier tout trouvé, qu'il ne s'agissoit plus que d'avoir « les procédés convenables pour le convertir, sauf ensuite à les éprouver sur « toutes nos espèces. »

« Réaumur commença ses expériences sous l'empire d'une autre préoccupation, celle des idées théoriques qui régnaient à cette époque ; admettant que l'acier se distingue du fer en ce qu'il est plus *pénétré de parties sulfureuses et salines*, il se trouva conduit à insister dans ses expériences sur l'emploi des céments com- lexes. Méconnaissant la loi fondamentale de la cémentation, l'influence exclusi- e des corps combustibles carbonisés, il alla même jusqu'à déduire de ses expé-

(1) Louis de Geer établit en 1643 la fabrication des fers à acier dans le district de Danemora s les mêmes usines et avec les mêmes moyens d'action qui sont encore en usage aujour- ui.

riences que le charbon de bois employé seul comme cément, opérait plus lentement que les céments salins complexes, et donnait des aciers de qualité inférieure.

« En résumé l'ouvrage que Réaumur publia en 1722 (1) vint complètement égarer l'opinion des savants et des industriels sur les deux bases essentielles de l'art qu'il prétendait enseigner. En premier lieu, sur le choix du cément, Réaumur fut conduit à recommander certaines recettes admettant nécessairement une forte proportion de matières salines : il indiqua que cette recette devait varier avec la nature du fer à cémenter, et que d'autres mélanges, non expérimentés par lui, pouvaient vraisemblablement conduire au même résultat. En second lieu, sur le choix des fers à acier, il énonça comme conclusion définitive que la plupart des provinces du royaume fournissent en abondance des fers éminemment propres à être convertis en acier ; que de tels fers existent notamment dans le Hainaut, le Nivernais, le Berri, la Bourgogne, le Dauphiné, le Béarn, l'Angoumois, le Périgord et la Bretagne.

Ces assertions se présentaient avec l'autorité que donne une haute célébrité scientifique : elles s'appuyaient sur une longue suite d'expériences entreprises par dévouement pour la chose publique, avec l'appui spécial et aux frais du gouvernement : elles flattaient l'amour-propre national et offraient même une brillante perspective aux intérêts particuliers dans toutes les provinces du royaume. A tous ces titres elles furent adoptées sans contestation. L'ouvrage de Réaumur, qui valut à son auteur une pension de douze mille livres, fut dès lors suivi comme un guide infaillible par toutes les personnes qui entreprirent depuis de fabriquer en France l'acier de cémentation. L'autorité que le livre de Réaumur a conservée jusqu'à ce jour, rapprochée des mécomptes auxquels il a constamment donné lieu, est sans contredit un des incidents les plus singuliers que présente l'histoire de la métallurgie française (1). Ce fait serait resté inexplicable pour moi si un grand nombre de documents officiels ne m'avaient permis de suivre les diverses phrases de développement et de décadence des nombreuses aciéries qui se sont établies en France pendant le dernier siècle, et si je ne voyais aujourd'hui les adversaires de la réforme du tarif, regardant le passé comme non avenu, replacer précisément la question dans les termes ou elle était posée au commencement du siècle dernier.

« La seconde période de l'histoire de nos aciéries, de 1722 à 1793, ne fut en quelque sorte qu'un démenti continuel donné aux expériences officielles par la pratique des ateliers. Les désastres qui se multiplièrent dans la voie fausse où Réaumur avait engagé de nouveau l'industrie française ne servirent même pas

(1) L'art de convertir le fer forgé en acier, par M. de Réaumur. — Paris, 1722.

(1) L'influence exercée sur l'opinion par les travaux de Réaumur a subsisté jusqu'à ce jour pour les personnes qui n'ont point eu occasion de se livrer à l'étude ou à la pratique des ateliers. Dans des rapports et dans des traités spéciaux récemment publiés, on a été jusqu'à affirmer que la supériorité des aciéries anglaises, et l'infériorité des aciéries françaises tenait à ce que les Anglais s'étaient appliqués à mettre en pratique les préceptes de Réaumur, tandis que les Français les avaient laissés tomber en oubli. (*Note de Le Play*).

à rectifier l'opinion qu'un appareil expérimental imposant avait vivement fixée. Les savants les plus distingués, les écrivains les plus éloquents n'en persistèrent pas moins à maintenir le principe de la haute propension aciéreuse des fers indigènes. Le gouvernement favorisant en cela l'impulsion qu'il recevait lui-même de l'opinion, ne cessa d'imposer l'emploi exclusif de ces fers comme condition de tous les encouragements accordés aux entreprises naissantes.

« Les entreprises qui furent créées immédiatement par suite des publications de Réaumur, ne répondirent pas à l'attente générale ; et cet auteur se vit bientôt obligé de représenter à l'impatience publique que le temps était un élément de succès auquel l'efficacité des préceptes ne pouvait complètement suppléer. Pressé par l'opinion, il dut enfin intervenir pour justifier les espérances que ses travaux avaient fait naître : une compagnie fut établie avec des lettres patentes, sous sa haute direction, avec le nom de *manufacture royale d'Orléans, pour convertir le fer en acier et pour faire des ouvrages de fer et d'acier fondus*. Cette compagnie exploitait en même temps plusieurs secrets relatifs aux mêmes fabrications et qui lui avaient été fournis par Réaumur. La principale usine fut construite à Cosne. La compagnie avait son bureau à Orléans et son magasin général à Paris, rue Saint-Thomas-du-Louvre. Après de longs essais cette compagnie espéra enfin avoir atteint le but qu'elle se proposait, car on lit dans une publication du temps les passages suivants qui prouvent que l'exagération des prospectus ne date pas seulement de l'époque actuelle :

« *Nouvel acier de France.* — L'excellent ouvrage que M. de Réaumur, de l'A-« cadémie royale des sciences, a donné au public depuis peu d'années, a fourni « à la France un nouvel objet de commerce, et cet habile académicien a étudié « et découvert si exactement et si à fond la nature de l'acier, et la manière la « plus parfaite de le fabriquer, que les François ne doivent plus regretter aucun « acier étranger, et sont en état de mettre le leur en parallèle avec ceux qui « jusqu'ici ont été le plus estimés... On se contentera donc de donner avis au pu-« blic qu'il s'est établi en France une compagnie pour travailler d'après les prin-« cipes de l'auteur à la manufacture des fers et des aciers ; que cette compagnie « établie avec des lettres patentes fait travailler à ces ouvrages à Cosne... Cette « compagnie, après avoir longtemps travaillé à perfectionner ses ouvrages, et à « en avoir une assez grande quantité pour en fournir le public, a ouvert un ma-« gasin à Paris pour en faire le débit...

« On vend aussi dans le même magasin de l'acier en gros et en détail, qui ne « le cède en qualité à aucun des meilleurs aciers connus : on le donne à 10 sols « la livre : il est marqué de la marque de ladite manufacture. On garantit de « n'en livrer que d'excellent ; et s'il y en avoit qui ne parût pas tel à ceux qui « l'ont acheté, on s'engage à rendre l'argent de celui qu'on rapportera, si mieux « on n'aime en reprendre d'autre, poids pour poids ».

« Le public cependant ne ratifia pas le jugement que portait la compagnie sur la valeur de ses produits ; le système commercial qu'elle avait imaginé pour attirer la confiance des acheteurs ne produisit pas les résultats qu'elle en attendait. Après avoir épuisé son capital, la compagnie dut se dissoudre, et l'aciérie de Cosne fut abandonnée en même temps que des fabriques d'armes qui y avaient

été annexées. Quinze ans après la publication de l'ouvrage de Réaumur. les aciéries de Cosne étaient détruites, et la France continuait de demander à l'Angleterre l'acier de cémentation qu'elle consommait. Deux fabriques seulement, situées près de la frontière de Suisse, et qui élaboraient les fers de Franche-Comté, livraient au commerce quelques aciers qui furent d'abord assez appréciés ; encore, peu de temps après, cessèrent-elles également leurs travaux.

« *Travaux de G. Jars.* — Ces mécomptes rapprochés des brillants succès qu'obtint l'Angleterre lorsque la mémorable découverte de B. Huntsman (1) eût assuré aux aciéries de cémentation une supériorité décidée, ramenèrent momentanément le gouvernement français dans la seule voie qui pouvait conduire à la solution que l'on cherchait inutilement depuis si longtemps. On pensa avec raison que le parti le plus simple était d'aller étudier dans les aciéries anglaises elles-mêmes, les causes de la haute réputation de leurs produits. Cette mission fut confiée en 1765 à Gabriel Jars, celui de nos savants qui a le plus contribué à propager en France les connaissances métallurgiques, et qui par ses voyages en Saxe, en Bohême, en Hongrie, en Tyrol, etc., avait déjà acquis une connaissance approfondie des usines où se produisent les métaux. Jars observa très bien les deux lois fondamentales qu'avait méconnues Réaumur. Peut-être, dans le mémoire rédigé à la suite de ce voyage, n'appuya-t-il pas sur ces deux points essentiels autant qu'il eût convenu de le faire pour détruire les fausses idées qui s'étaient établies en France. Il semble que dans son mémoire, fort détaillé sous d'autres rapports, Jars se soit appliqué à énoncer sous la forme la plus succincte, les principes essentiels de la cémentation, tels que je les ai observés moi-même un siècle plus tard ; toutefois son laconisme ne fait que relever la netteté de ses assertions. Jars s'exprime ainsi :

« Le seul et unique fer qu'on ait trouvé propre pour la conversion en acier « est le fer de Suède. On fait beaucoup d'expériences sur le fer fabriqué en An« gleterre, mais on n'a jamais pu obtenir un acier d'aussi bonne qualité.

« On emploie différents fers de la Suède, lesquels, suivant leurs différentes « qualités, font varier les prix de l'acier parce qu'ils ont eux-mêmes différentes « valeurs...

« On emploie uniquement le poussier de charbon pour la conversion du fer en « acier, et l'on ne fait usage ni d'huile ni de sel ».

« L'année suivante, en 1766. Jars reçut mission de visiter les forges de Suède et de Norwège : et ce fut pour lui l'occasion de constater que la propension aciéreuse, si recherchée par les Anglais dans les fers suédois, existait particulièrement dans les fers extraits des minerais magnétiques de Danemora.

« Jars ne crut pas devoir insister sur l'opposition qui existait entre l'expérience des ateliers anglais et les préceptes de Réaumur ; il s'appliqua au contraire à signaler en divers passages de ses mémoires l'autorité dont jouissait l'ouvrage de cet auteur, même auprès des étrangers. L'opinion de Jars semble toutefois percer dans le paragraphe suivant relatif à la situation dans laquelle se trouvait en Suède, en 1766, l'art de la cémentation.

(1) Voir plus loin *Acier fondu*.

«..... J'observerai à cette occasion (au sujet de la composition des céments), « que les différents entrepreneurs ont des additions qui ne sont point égales, à « en juger par les conversations que nous avons eues avec plusieurs personnes ; « ils ont suivi en partie l'ouvrage de M. de Réaumur, qui leur a été de la plus « grande utilité. Ils en conviennent, mais les uns ont augmenté les additions, « les autres les ont changées. Ils auroient mieux fait, et l'expérience le prouve, « de suivre à cet égard uniquement ce que font les Anglois, c'est-à-dire de n'a- « jouter que du poussier de charbon de bois qui donne le phlogistique le plus « fixe. Enfin, quoique depuis longtemps on fasse de l'acier par la cémention dans « plusieurs endroits de la Suède, on n'étoit encore qu'aux expériences, et les « entrepreneurs avouèrent qu'ils n'étoient pas bien sûrs de leur procédé ».

« *Graves inconvénients des erreurs de Réaumur.* — Les mécomptes entraînés en Suède par la recherche des céments, étaient précisément ceux qui jusque-là avaient eu lieu dans les aciéries françaises. Jars relève donc parfaitement dans ce passage les défauts essentiels de l'ouvrage de Réaumur. En recommandant les céments salins complexes, et en reconnaissant que le cément le plus convenable dans chaque cas, devait varier selon la nature du fer employé, Réaumur avait complétement donné le change à l'industrie. Chaque fabricant qui échouait d'abord en cémentant son fer, par la recette de Réaumur, était naturellement conduit à faire un nombre infini d'expériences pour découvrir une recette plus appropriée à la nature de ce métal. Ces expériences devaient infailliblement épuiser les ressources et la patience des industriels, puisqu'on y faisait varier seulement celui des deux éléments qui devait rester invariable. Si l'ouvrage de Réaumur n'était venu égarer l'opinion, celle-ci eût été promptement fixée sur un fait que tout le monde pouvait observer, dès 1722, comme Jars le fit plus tard, en 1765, et comme je l'ai fait moi-même en 1842. Sachant que le cément de charbon de bois était la donnée constante de la cémentation, chaque fabricant eût nécessairement regardé la sorte de fer soumise à l'aciération comme la donnée variable de ses essais, et, dans cette voie, l'expérience eût sûrement conduit à un classement rationnel des fers à acier.

« Au retour de ces voyages, Jars fut chargé par le gouvernement de propager en France les méthodes de travail pratiquées en Angleterre ; mais ici encore se produisit la constante préoccupation des fers indigènes. L'assertion si positive que cet habile observateur avait émise touchant la supériorité des fers suédois fut peu goûtée ; ses écrits montrent qu'il ne crut pas devoir heurter une opinion qui était fortement enracinée en France chez les savants et les hommes d'État. Dans l'usine expérimentale élevée sous sa direction spéciale, dans le faubourg Saint-Antoine, à Paris, il ne fut aucunement question des fers de Danemora, et l'on se borna à employer les fers indigènes. Jars a gardé un silence complet dans ses écrits sur les résultats obtenus dans cette usine ; du moins son frère se borna à publier, sans aucun commentaire, le dessin du fourneau de cémentation qui y fut construit ; mais des documents conservés dans les archives de l'administration des mines rappellent que ces essais eurent le même résultat que ceux de Réaumur, et que 200.000 livres y furent dépensées en pure perte.

« Jars ne put même réussir complètement à détruire l'opinion propagée par

Réaumur, sur l'utilité des céments salins complexes, et sur l'insuffisance du charbon de bois employé seul ; toutefois les indications de ce savant métallurgiste portèrent leurs fruits, et l'on peut constater qu'à dater de cette époque, les aciéries de cémentation qui s'élevèrent en France luttèrent plus efficacement contre les obstacles que leur suscitait la donnée relative aux fers indigènes.

« *Aciéries en Angoumois, en Franche-Comté, en Berri, en Bourgogne.* — A l'époque même où Jars ne pouvait faire prévaloir en France l'idée ou plutôt le fait de la supériorité des fers suédois, le comte de Broglie obtenait de la cour de grands encouragements, pour fonder dans l'Angoumois une fabrique d'acier de cémentation, dont le but spécial était d'élaborer les fers de la province, que Réaumur avait distingués dans ses expériences. Cet établissement, fondé à Ruffec, pourvu de grands privilèges et d'une dotation annuelle de 15.000 livres, lutta pendant 15 ans contre les obstacles qui résultaient de son principe même : vers 1782, le gouvernement se lassa d'accorder des encouragements qui restaient sans résultat, et aussitôt l'aciérie de Ruffec dut subir le sort de toutes celles qui l'avaient précédé.

« D'autres établissements furent créés vers la même époque en vue de convertir en acier les fers indigènes : parmi ceux qui eurent le plus de célébrité, on peut citer : l'aciérie créée par M. Mongenet, en Franche-Comté, à l'aide d'ouvriers étrangers, dans le but spécial d'élaborer les fers de la province ; l'établissement fondé dans le Berri, par M. le duc 'de Charrost, pour élaborer les fers produits par ses forges ; le fourneau de cémentation que Buffon construisit dans les forges qui ont conservé son nom, et dans lequel ce savant illustre fit de nombreuses expériences pour démontrer la possibilité de convertir en bon acier les fers extraits des minerais de Bourgogne.

« *Aciérie de Nérouville ; travaux de Buffon et de Grignon.* — Mais les faits les plus importants de cette période de l'histoire de nos aciéries, qui caractérisent le mieux la persistance de l'opinion propagée par Réaumur, sont ceux qui se rattachent à l'importante aciérie de Nérouville. Cette usine fut créée vers 1770, trois ans après le retour de Jars, et il est visible que les fondateurs s'appliquèrent à réaliser les conditions anglaises de fabrication telles que les avait décrites ce célèbre métallurgiste : l'usine, placée sur le canal du Loing,[1] qui y amenait les matériaux réfractaires ainsi que les houilles du Forez et de l'Auvergne, employa d'abord exclusivement des fers de Suède. Le succès ne se fit pas attendre : en 1778, Nérouville était le seul établissement qui livrât en grand les aciers fins à la consommation du royaume ; les fourneaux de cémentation y avaient été portés à des dimensions qui témoignent de l'activité et de la régularité de la fabrication, et qui n'ont pas été dépassées depuis, même en Angleterre. L'un de ces fourneaux recevait à la fois jusqu'à 40.000 kilogr. de fer forgé.

« Cette prospérité, fondée sur l'emploi du fer étranger, émut vivement l'opinion publique : Grignon, l'homme de l'époque à qui ses écrits et sa position donnaient le plus d'autorité en semblable matière, crut devoir combattre, dans plusieurs mémoires, la direction où s'engageait l'industrie française ; soutenu par les idées que Buffon avait émises, il reçut du gouvernement, en 1779, la mission de soumettre à des expériences comparatives les fers forgés de France,

le Suède, de Sibérie et d'Espagne. On choisit pour lieu des expériences les aciéries de Buffon et de Nérouville, et on y rassembla des fers préparés dans les principaux groupes de forges du royaume. Ici encore l'expérience officielle vint condamner la pratique industrielle ; et, ce qui est digne de remarque, c'est que l'industrie, doutant du succès même qu'elle avait obtenu, accepta docilement l'arrêt qui fut porté par Grignon : dès ce moment, l'aciérie de Nérouville commença à déchoir et s'éteignit vers 1792. En 1793, l'un des martinets de Nérouville, qni n'avait pas encore été démoli, fut remis en activité dès le début de l'époque remarquable que la Révolution française ouvrit dans l'histoire de nos aciéries.

« Les tendances et les résultats des expériences de Grignon se trouvent suffisamment caractérisés par préambule et la conclusion du mémoire que ce métallurgiste publia en 1782 : je crois utile d'en présenter un extrait. Comme Réaumur l'avait fait 60 ans plus tôt, l'auteur déclare encore ici formellement que son opinion était arrêtée à l'avance sur la haute qualité aciéreuse des fers indigènes.

« Ayant présenté à l'administration plusieurs mémoires, dans lesquels j'a-
« vois démontré la nécessité de tenter les moyens d'élever en France des ma-
« nufactures d'acier fin, pour enlever aux étrangers une branche de commerce
« d'importation qui est onéreuse à la nation ; que Nérouville étoit la seule
« manufacture en grand d'acier fin par cémentation, et qu'elle n'employoit
« que des fers de Suède ; et enfin ayant assuré, d'après les essais que j'avois
« faits, qu'il étoit possible de convertir les fers françois en bon acier fin. »

« Le gouvernement, attentif à procurer aux arts et aux manufactures
« nationales, des objets d'émulation et les moyens de faire fleurir le com-
« merce, m'autorisa en novembre 1779 à faire les expériences nécessaires pour
« constater la propriété relative que les meilleures espèces des fers françois
« ont pour être converties en acier fin, par la voie de la cémentation..... Dès
« lors, je me disposai à préparer tous les objets nécessaires. J'écrivis dans les
« différentes provinces du royaume, pour faire rendre à Buffon les fers de
« meilleures qualités qui m'étoient connus. J'en tirai des Pyrénées, des
« Alpes (Dauphiné), des Vosges (Alsace), de Franche-Comté, Lorraine, Cham-
« pagne et Berry.....

. . . .

« Il résulte donc des expériences que nous avons fait faire par ordre du gou-
« vernement, qu'il est très possible de faire de très bons aciers fins avec les
« fers des diverses provinces du royaume ; qu'il suffit de choisir parmi ceux qui
« ont le plus de propriété à devenir acier, les fers les mieux fabriqués, et de
« les traiter suivant leur caractère particulier. Il seroit à désirer qu'il s'élevât
« plusieurs manufactures en ce genre dans le royaume, particulièrement dans
« le Roussillon, l'Alsace, la Franche-Comté, le Limousin et la Champagne,
« afin de fournir aux arts les aciers dont ils font une très grosse consommation,
« laquelle forme une branche immense de commerce d'importation qui enri-
« chit nos voisins. »

« *Causes principales des erreurs commises depuis un siècle, dans les expériences offi-*

cielles. — Le détail des expériences faites par Grignon explique très clairement comment il a été conduit à ces conclusions. De telles expériences ne permettent guère d'apprécier la qualité fondamentale, la propension aciéreuse ou le *corps*, des fers à acier. Elles mettent au contraire très aisément en relief les défauts qui tiennent au manque de pureté et qui se peuvent corriger en grande partie, pour chaque sorte de fer, par un travail plus soigné et une plus grande dépense de combustible. C'est sur cette qualité secondaire qu'avaient surtout porté les expériences faites par Buffon pour la préparation des fers à acier (1). Les fers choisis par Grignon, et expérimentés avec le concours et dans les forges de l'illustre naturaliste, se trouvaient donc, sous ce rapport, dans les conditions les plus favorables.

« Les fers étrangers soumis aux mêmes expériences se trouvaient dans les conditions précisément inverses. La supériorité des fers de Danemora, si nettement proclamée par Jars, était parfaitement connue de Grignon, qui rappelle même incidemment ce fait dans son mémoire, et cependant cet auteur ne paraît même pas soupçonner qu'il y eut convenance à expérimenter sur ces fers d'élite. Le but évident de Grignon était de faire ressortir, au moyen de ses expériences, la haute qualité des fers indigènes : les fers de Suède et de Sibérie n'y furent représentés chacun que par un seul échantillon, pris au hasard dans le commerce; Grignon déclare expressément que l'origine de ces fers lui était inconnue ; mais, de l'indication des marques rappelées par Grignon, il résulte que ces deux sortes n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à acier.

« C'est précisément sur des termes de comparaison aussi peu concluants qu'ont été faites toutes les expériences officielles; jamais celles-ci n'ont eu réellement pour but d'apprécier la valeur relative des fers suédois et indigènes ; leur but évident était de confirmer une opinion énoncée à l'avance. Je citerai un exemple remarquable de cette singulière préoccupation, en retraçant plus loin l'histoire de la troisième période des aciéries de cémentation. On a toujours pris comme échantillons des fers à acier du nord, les sortes inférieures, importées expressément pour d'autres usages, sur le littoral du royaume. Pendant le dernier siècle, les marques de fer à acier ont été rarement importées en France. Bien que depuis 1814 le tarif français ait considérablement restreint le commerce des fers communs du nord ; bien que récemment un commerce régulier de fers à acier ait été établi en France, les fers du nord importés pour la consommation intérieure, se composent encore, pour les trois quarts au moins, de qualités inférieures, qui, en Angleterre comme en France, sont réputées impropres à la cémentation.

(1) Buffon a résumé la conviction à laquelle ses expériences l'avaient conduit sur ce point en écrivant :

« Comme je l'ai souvent dit, il ne tient qu'à nous d'avoir d'aussi bon fer que celui de « Suède, dès qu'on ne sera pas forcé, comme on l'est aujourd'hui, de trop épargner le « bois..... »

Appliquée à la pureté aciéreuse des fers, cette conclusion était parfaitement exacte; elle est entierement conforme aux résultats de l'expérience séculaire des Suédois. (Note de Le Play.)

« Aujourd'hui même, malgré les faits précis que j'ai publiés en 1843, touchant le classement des fers à acier du nord, on vient encore chercher des arguments dans la confusion que je signale. L'auteur d'une brochure que je refuterai plus loin, opposant la pureté des fers à acier français à l'infériorité qu'il attribue aux fers suédois, croit pouvoir affirmer ce qui suit : « Les marques supérieu-« res de Suède sont fabriquées avec du fer oxydulé en roche ; les marques « moyennes et inférieures sont obtenues avec des hydroxydes de marais, ren-« fermant souvent du phosphore. »

« Cette assertion est complètement erronée : j'ai constaté, dans le voyage que je viens de faire en Suède, qu'il n'entre aucune trace du minerai des marais dans les mélanges employés pour la production des fers à acier ; que ce minerai ne joue même qu'un rôle très secondaire dans la fabrication des fers communs destinés à la consommation immédiate.

« *Travaux de Nicolas, professeur lorrain.* — Cette époque de l'histoire de nos aciéries présente encore une particularité curieuse et que je crois utile de mentionner, parce qu'elle caractérise parfaitement la vivacité des prétentions fondées en France sur la propension aciéreuse des fers indigènes. Certaines provinces trouvèrent que les expériences de Réaumur et de Grignon n'avaient pas rendu justice à la qualité de leurs fers : la Lorraine entre autres crut devoir protester contre les travaux de Grignon, parce que ce savant, après avoir fait l'épreuve de certains fers lorrains, n'avait pas signalé cette province au nombre de celles où il lui paraissait désirable de créer des manufactures d'acier. Ce fut M. Nicolas, docteur en médecine, professeur royal de chimie de l'Université de Nancy, qui fut chargé de rétablir, à l'aide d'expériences, la réputation des fers lorrains. L'extrait suivant de son ouvrage, publié en 1783, par ordre du gouvernement, me paraît très curieux à transcrire, parce que l'auteur, en rappelant les protestations que faisait le bon sens public contre la stérilité des expériences officielles, présente une excellente critique des idées qu'il prétendait défendre : il est inutile d'ajouter que les recherches de M. Nicolas démontrèrent la haute propension aciéreuse des fers lorrains.

« Nous sommes obligés d'avouer que les étrangers nous ont devancés dans « cette partie de la métallurgie. Ils ont en quelque sorte créé un corps nouveau, « en trouvant le secret de donner au fer des propriétés qui le transforment pour « ainsi dire en un métal particulier. En vain M. de Réaumur, en 1722, démon-« tra-t-il la possibilité de convertir les fers de France en acier ; en vain ce célè-« bre académicien exposa-t-il de la manière la plus claire les moyens par les-« quels il y étoit parvenu ; toutes ses expériences, toutes ses démonstrations « furent inutiles ; les étrangers continuèrent à jouir exclusivement du fruit de « leurs découvertes, et nous ne nous lassâmes pas de leur porter notre argent, « en échange d'une matière qu'il nous eût été si facile de nous procurer dans « notre païs. Tel a toujours été l'effet de la prévention. Si dans la transmuta-« tion du fer en acier, disoient les uns, la dépense excède le bénéfice, à quoi « bon nous livrer à un travail infructueux ? Que M. de Réaumur soit parvenu « à faire de l'acier, cela peut être, disoient les autres ; mais ce n'est pas avec « des fers semblables aux nôtres. Ils sont trop aigres et trop impurs pour pou-

« voir acquérir les propriétés d'un acier fin. Voilà le préjugé qu'il étoit d'au-
« tant plus essentiel de détruire, qu'il semblait fortifié par le silence de M. Gri-
« gnon. En effet, dans le mémoire qu'il vient de publier sur la possibilité de
« convertir les fers du royaume en acier fin par la cémentation, il n'y parle
« point des fers de la Lorraine, quoiqu'il annonce en avoir tirés.

« A peine les premières recherches sur la conversion en acier des fers de
« quelques provinces du royaume furent-elles connues de M. l'intendant, que,
« frappé des avantages que cette nouvelle découverte pourroit procurer à la
« province dont l'administration lui est confiée, en y créant une nouvelle bran-
« che d'industrie, il voulut bien me faire part de ses vues, et m'engagea à em-
« ployer les ressources de l'art pour les seconder. Pour me mettre en état d'o-
« pérer, il me procura non-seulement des fers de toutes les forges existantes
« dans son département, mais encore des mines et castines, que j'ai soumises,
« en grande partie, à l'expérience. Le résultat de ces expériences a été que
« non-seulement le fer de la Lorraine, dont la fabrication sera soignée, pourra
« se convertir en acier de bonne qualité, mais que quelque dépense que cette
« conversion exige, nous pourrions avoir cet acier à un tiers meilleur marché
« que celui auquel les étrangers nous le vendent..... »

« *Opinion de Diderot.* — Les deux grandes encyclopédies publiées dans la deuxième moitié du XVIII[e] siècle ne manquèrent pas de reproduire l'opinion dominante. L'article écrit par Diderot, en 1751, est remarquable en ce que le tableau qu'il trace de l'état du commerce de l'acier en France, s'applique encore à beaucoup d'égards à l'époque actuelle. J'en extrais les passages suivants :

« ... Nos meilleurs aciers se tirent d'Allemagne et d'Angleterre. Celui d'An-
« gleterre est le plus estimé par sa finesse de grain et sa netteté : on lui trouve
« rarement des veines et des pailles...

« ... L'acier de Rive se fait aux environs de Lyon et n'est pas mauvais ; mais
« il veut être choisi par un connaisseur, et n'est propre qu'à de gros tran-
« chants ; encore lui préfère-t-on l'étoffe de Pont, et l'on a raison. C'est cepen-
« dant le seul qu'on emploie à Saint-Etienne et à Thiers. L'acier de Nevers est
« très inférieur à l'acier de Rive : il n'est bon pour aucun tranchant ; on n'en
« peut faire que des socs de charrue.

« Mais le bon acier est propre à toutes sortes d'ouvrages entre les mains
« d'un ouvrier qui sait l'employer. On fait tout ce qu'on veut avec l'acier d'An-
« gleterre. Il est étonnant qu'en France on ne soit pas encore parvenu à faire
« de bon acier, quoique ce royaume soit le plus riche en fer et en habiles ou-
« vriers. J'ai bien de la peine à croire que ce ne soit pas plutôt défaut d'intel-
« ligence dans ceux qui conduisent ces manufactures que défaut dans les matiè-
« res et mines qu'ils ont à travailler.... »

« *Travaux de Duhamel.* — L'article de Duhamel publié en 1786 dans l'Encyclopédie méthodique, produit encore la même opinion appuyée sur les nombreuses expériences auxquelles l'auteur s'était livré pour comparer, aux aciers étrangers, les aciers cémentés provenant de fers forgés indigènes. L'auteur va même jusqu'à affirmer que des fers français qui, eu égard à la propension aciéreuse, ne viennent qu'au second rang, ont donné des aciers préférables aux meilleurs

aciers anglais et allemands. Il me paraît utile de citer textuellemeut le paragraphe où se trouve cette assertion, afin de montrer jusqu'à quel point les expériences officielles devaient contribuer à égarer l'opinion.

« Ainsi que les Anglois, je me suis aperçu que le fer de Suède me donnoit de « meilleur acier que beaucoup d'autres espèces de fer, mais j'en ai essayé qui « m'en ont fourni d'aussi bons. Parmi ceux de France, les meilleurs que j'ai « trouvés pour être convertis en acier sont ceux qui se fabriquent à la Catalane, dans le pays de Foix, en Roussillon et en Languedoc. Ces fers sont généralement bons, ainsi que tous ceux des Pyrénées, et lorsqu'ils sont fabri« qués avec soin, je les préférerois à ceux de la Suède pour en faire de l'acier, « aussi sont-ils liants et nerveux sans être mous.

« Les fers du Périgord, du Berry et de l'Angoumois, tiennent le second rang; « j'en ai cependant fait d'excellent acier qui a subi les épreuves les plus rigou« reuses dans les ports du roi, et en présence des commissaires de l'Académie « Royale des sciences, par les plus habiles artistes de Paris ; qui a été trouvé « aussi parfait que le meilleur acier d'Angleterre, qui servoit de terme de com« paraison, et même plus facile à employer, en général supérieur à ceux de « Styrie et de Carinthie, qui sont les meilleurs qui nous viennent d'Allemagne. « Mais pour cet effet, j'avois soin de choisir le fer sans défaut, et si je lui en « connaissois en le faisant fabriquer aux affineries, je faisois refondre la loupe « une seconde fois, lorsqu'elle avoit été formée ; de cette manière, j'étais assuré « que les crudités, ou les parties étrangères qui étoient restées dans la loupe à « la première opération, et qui le vicioient, étoient détruites dans la seconde. « J'avois ainsi d'excellent fer et très-propre à me donner de bon acier. L'on « imagine bien que cette seconde opération rend le fer plus coûteux : 1° en ce « qu'il éprouve un nouveau déchet; 2° en ce qu'il consomme plus de charbon; « 3° en ce qu'il coûte plus de main d'œuvre; mais, je le répète, sans cette pré« caution et l'attention qu'il faut avoir en outre dans le choix des gueuses, on « ne parviendra pas à avoir du fer susceptible de donner de bon acier de cé« mentation, singulièrement lorsque le fer provient des minerais, qui, d'eux« mêmes, ne donnent que du fer d'une qualité médiocre. »

« *Travaux de Sanche ; aciérie d'Ambroise.* — Je terminerai le résumé de la deuxième période des aciéries indigènes par une esquisse sommaire du progrès et de la décadence de l'aciérie d'Amboise, le plus grand établissement qui jusqu'à ce jour ait eu pour objet de fabriquer en France l'acier de cémentation.

« La fabrique d'Amboise fut établie en 1782, à l'époque où s'éteignait l'aciérie de Ruffec, et où l'aciérie de Nérouville dépérissait dans la fausse direction où l'avaient jetée les expériences de Grignon. Le sieur Sanche qui, depuis vingt-cinq ans, dirigeait avec succès des fabriques de bijouterie, de quincaillerie et de taillanderie à la manière anglaise, et dont les travaux avaient été précédemment récompensés par des privilèges et des gratifications annuelles du gouvernement, parvint, après de nombreuses tentatives, à fabriquer les aciers fondus et les aciers fins qu'il tirait précédemment de l'étranger. C'est spécialement en vue de fabriquer ces aciers fins que le sieur Sanche, secondé par les capitaux du sieur Patry, fonda la fabrique d'Amboise, sur l'emplacement d'une ancienne manufacture de limes.

« Les autorités locales ayant pu juger, dans le cours de l'année 1782, des heureux résultats obtenus par le sieur Sanche, appuyèrent vivement, le 9 mai 1783, les mémoires que les sieurs Sanche et Patry adressèrent au gouvernement, afin d'obtenir les privilèges et les capitaux dont ils avaient besoin pour développer leur entreprise. Jusqu'en mai 1783, les sieurs Sanche et Patry n'avaient opéré que sur les fers suédois (1) ; mais aussitôt que cette négociation fut engagée, ces fabricants se trouvèrent arrêtés par la question des fers indigènes. Dans le même mois où les sieurs Sanche et Patry avaient présenté leur mémoire et exposé que leur fabrication était essentiellement fondée sur l'emploi des fers de Suède, ils comprirent que cette condition leur interdirait tout espoir de succès : ils durent aussitôt changer de langage (2). Des personnes considérables qui s'intéressaient à leurs travaux, leur objectèrent, en effet, que la protection du gouvernement ne leur serait complètement acquise que le jour où leur fabrication serait fondée sur l'emploi des fers du royaume. La vraie solution que les sieurs Sanche et Patry avaient trouvée au prix de tant de sacrifices et d'ef-

(1) « Ils (les sieurs Sanche et Patry) ont même réussi à faire de l'acier que les Anglois appellent acier fondu, et qui peut servir à toutes sortes d'ouvrages superfins, tels que les tats des monnoies et médailles, instruments de chirurgie, rasoirs et coutellerie en tout genre. On n'y trouve ny cendrures, ny filandrures, ny grains ferreux, celui-ci plus parfait, ne peut être fabriqué qu'avec du fer de Suède, et les Anglois ne s'en servent même pas d'autre. Mais le fer de France converti en cet acier superfin, ne donnant qu'un acier trop fier et difficile à travailler, les sieurs Patry et Sanche, ne peuvent se flatter de parvenir à faire usage du fer de la nation que par une suite de travaux et d'expériences... »

Amboise, 9 mai 1783. — **Mémoire adressé à M. l'intendant général des finances.**

(2) « J'ai bien de l'empressement à savoir votre façon de penser sur nos aciers et limes. Les fonds considérables que j'ai versés dans cette entreprise, justifieront mon impatience... M. Sanche fait actuellement préparer, dans les forges de la nation, des fers propres à la fabrication de l'acier : il se flatte de pouvoir absolument se passer du fer de l'étranger. »

Paris, 26 mai 1783. — **Lettre du sieur Patry à M. l'intendant général des finances.**

« Je suis on ne peut plus sensible à l'intérêt que vous voulez bien prendre à cette affaire, dont j'avois déjà conféré plusieurs fois avec M. le duc de Choiseul, qui m'objecta toujours que le gouvernement seroit bien plus satisfait si je pouvois faire de bon acier avec du fer de France, et m'engagea de redoubler d'activité et de soins pour y parvenir ; il ne falloit pas moins que l'intérêt qu'il parut y prendre pour augmenter mon zèle.... En conséquence, le 28 et le 29 du mois dernier j'ai procédé à des expériences.... Le rapport de ces ouvriers est que l'acier marqué *croix de Lorraine*, est supérieur de beaucoup à celui d'Angleterre...., que le seul défaut étoit de manquer un peu de netteté, ce qui provient uniquement du peu d'expérience des ouvriers qui ne sont point habitués à le forger. Je me flatte qu'ils ne tarderont pas à acquérir les degrés de perfection désirable. »

Amboise, 5 juin 1783. — **Lettre du sieur Sanche à M. l'intendant général des finances.**

« Les gersures seroient un défaut qui prouveroit que le fer de France ne seroit point propr à être converti en acier ; il est vrai qu'il a naturellement ce défaut, mais je suis parvenu lui enlever les parties arsenicales, qui sans doute les occasionnoient. C'est par cette raiso que je me suis empressé de vous faire passer cette nouvelle épreuve. Dans l'essai que j'e ai fait faire, on a remarqué qu'il se forgeoit et se soudoit très bien, ne donnoit pas de gesures, prenoit la trempe la plus dure possible et formoit un grain de la dernière finess. La seule que j'ai cru y apercevoir, c'est en effet quelques petites cendrures, mais impe ceptibles, qui ne proviennent uniquement que du peu d'attention que l'on porte dans l forges à la fabrication du fer. Je me propose bien de rectifier ce défaut important.... »

Amboise, 21 juin 1783. — **Lettre du sieur Sanche à M. l'intendant général des finances.**

orts, fut donc considérée comme non avenue. Dès le mois de mai de 1783, Sanche dut quitter tout à coup la voie où il travaillait depuis longtemps, d'après les indications qu'il avait puisées dans les écrits de Jars, pour se mettre à la recherche des fers indigènes propres à la fabrication de l'acier. Pendant quatre années, ce courageux fabricant dut lutter contre les difficultés que lui suscitaient le manque de capitaux et l'imperfection des fers indigènes. Pendant cette période difficile, il dut s'appliquer principalement à perfectionner, dans les forges à fers, la fabrication de la matière première qu'on lui imposait, au lieu de se livrer à la question essentielle, la fabrication des aciers bruts et ouvrés. A force d'adresse, de tact et de persévérance, Sanche atteignit enfin son but : en continuant à employer le fer de Suède pour sa fabrication courante, il fonda la réputation commerciale de sa manufacture, et il donna satisfaction aux préoccupations patriotiques de ses protecteurs en faisant constater par des expériences officielles, que les aciers provenant de certains fers du Berri, auxquels des soins tout particuliers avaient donné une grande pureté, égalaient en qualité les meilleures aciers étrangers. Il s'excusa d'avoir employé jusque-là les fers de Suède, en représentant que les forges du royaume ne pouvaient actuellement fournir de bons fers à acier ; qu'il suffisait d'avoir prouvé que les fers indigènes, fabriqués par des méthodes particulières, pouvaient être convertis en bon acier ; que la fabrique d'Amboise, lorsqu'elle serait enfin constituée et pourvue de capitaux suffisants, pourrait elle-même préparer ses fers à acier dans des forges qu'elle exploiterait à cet effet.

« Enfin à la suite de rapports favorables présentés, vers la fin de l'année 1786, par Sage, Vandermonde, Monge, Berthollet et le baron de Dietrich, le gouvernement accorda les privilèges qui lui étaient demandés. La fabrique d'Amboise prit le nom de *manufacture royale d'acier fin et fondu* : un patronage puissant, d'abondants capitaux lui furent assurés ; en moins d'un an, la manufacture pourvue de douze grands fours de cémentation, de quarante martinets et de quatre-vingts forges à ouvrer l'acier, devint le plus grand établissement de l'Europe. Un document imprimé le 17 juillet 1787, au moment où la compagnie achevait les constructions de la manufacture d'Amboise, signale l'importance de l'établissement et la direction qui fut dès lors imposée à l'habile praticien qui l'avait fondé : je crois utile d'en rappeler quelques passages.

... « L'administration voulant encore s'assurer des procédés du sieur Sanche, « a nommé pour commissaire M. le baron de Dietrick, membre de l'Académie, « qui s'est transporté à Amboise et a suivi la conversion des fers en acier depuis « son principe jusqu'à la fin. L'acier a été fondu en sa présence ; et l'emploi « fait au Luxembourg, par les artistes les plus fameux, et sous les yeux d'un « public instruit, a prouvé que l'acier d'Amboise égale en qualité celui des manufactures les plus renommées de l'Europe. C'est d'après son rapport que le gouvernement a favorisé cette noble entreprise.

« Des citoyens zélés se sont alors réunis pour former, à Amboise, un établissement de fabrication d'acier qui, par son étendue et sa perfection, peut être regardé comme un établissement national. S. A. R. monseigneur le duc de Penthièvre, seigneur propriétaire d'Amboise, l'a honoré de sa protection.

« M. l'archevêque de Tours, M. l'intendant et les chefs de la province s'inté-
« ressent à ses succès.

« On s'est occupé de l'établissement en grand ; six fourneaux.... qui con-
« tiennent chacun de 32 à 36 milliers, à chaque cuite, ont été construits avec
« tous les ateliers et les magasins nécessaires ; et six autres fourneaux vont
« être achevés très incessamment. Six cents ouvriers sont déjà occupés à ces
« utiles travaux ; le nombre s'en accroît tous les jours en proportion des
« besoins.

« La compagnie.... a reconnu que le premier avantage que la France pour-
« roit retirer de cet établissement seroit d'y employer ses fers ; mais ceux qui
« se fabriquent actuellement n'ayant pas, pour la plupart, les qualités requises,
« la compagnie est au moment de prendre à ferme des forges où elle épurera
« elle-même ces fers, au point où ils doivent l'être, et leur donnera, par ses
« dépenses et ses découvertes, toutes les perfections dont ils sont susceptibles.

« .... La compagnie désirant connaître la qualité des fers de France les plus
« propres à être convertis en acier, se propose de faire, au mois de novembre
« prochain, une fournée de ceux qui lui seront envoyés ; elle invite, à cet effet,
« MM. les maîtres de forge qui désireroient faire connaître la qualité de leurs
« fers, d'en adresser, à la manufacture, à Amboise, environ 100 livres, de
« 18 lignes de large sur 6 à 7 lignes d'épaisseur. La compagnie vient d'éprou-
« ver les fers du comté de Foix, provenant des forges de M. le président de
« Laage, qui ont été indiqués par M. le baron de Dietrick : il résulte de cette
« expérience que l'acier qui en est provenu surpasse en qualité celui fait avec
« des fers étrangers. »

« Engagée, dès sa création, dans la voie des essais et des expériences, lorsqu'il convenait surtout de s'attacher à exploiter les méthodes de travail dont l'efficacité était constatée, la manufacture d'Amboise dissipa inutilement le capital dont elle disposait ; elle perdit la réputation qu'elle s'était acquise par les travaux de Sanche, au point que, pendant la période révolutionnaire, elle se trouva presque effacée par deux autres usines qui s'établirent sur la Basse-Loire, à Angers et à Nantes. Le sieur Ducluzel qui, au commencement de la Révolution, avait succédé au sieur Sanche, et qui avait suivi la direction imposée par l'opinion à l'égard des fers indigènes, avait échoué comme lui contre l'impossibilité d'obtenir des fers de qualité convenable. Découragé, à la suite de tant d'efforts infructueux, et demandant au gouvernement du Directoire quelques secours d'argent pour maintenir sa fabrique en activité, il ne voyait d'autre moyen de salut pour son industrie que dans une intervention directe du gouvernement, obligeant les maîtres de forges à fabriquer de meilleurs fers ; il écrivait le 14 ventôse an VIII :

« Lorsque je commençais à faire des aciers à Amboise, je vis avec douleur
« que les fers nationaux ne convenoient pas pour la cémentation, et qu'il falloit
« les faire venir de la Suède ; je fis l'essai de presque tous les fers de France
« et, persistant dans mes recherches, j'en fis épurer dans mes usines qui me
« donnèrent un meilleur résultat ; alors je reconnus qu'il ne manquoit que du
« soin et du travail dans les forges à fer des différents cantons de la République

« j'en obtins provenant des mines du Berry, desquels je fis des aciers aussi bons « que ceux des fers de Suède : il me paroît qu'il seroit maintenant difficile de « porter les maîtres de forge à épurer et martiner leurs fers comme il faudroit « qu'ils le fussent pour faire de bon acier, et qu'il seroit nécessaire que le gou- « vernement prît des mesures à ce sujet pour n'être pas tenu de recourir en « Suède, pour pouvoir faire des aciers en France, bons à tous usages. »

« *3e période des aciéries de cémentation (1793-1814).* — La troisième période de l'histoire de nos aciéries commence en 1793 ; la guerre qui éclata à cette époque, la brusque interruption de toutes les relations commerciales, donnèrent lieu tout à coup à une pénurie d'acier jusqu'alors sans exemple. Sous l'empire de cette nécessité, l'idée de fabriquer l'acier avec des matériaux indigènes se produisit de toutes parts, et le gouvernement révolutionnaire l'appliqua sans délai avec l'énergie qu'il apportait dans tous ses actes. Un volume ne suffirait pas pour rendre compte de ce que le gouvernement fit dans cette voie, et il est vraisemblable que jamais la France ne se retrouvera dans des conditions aussi favorables pour constater les ressources que le sol peut offrir à la fabrication de l'acier : à l'appui de ces assertions, il suffira de présenter ici un résumé très succinct des faits principaux.

« *Mesures révolutionnaires ; création de nombreuses aciéries.* — La mission d'organiser la fabrication des aciers fins fut confiée à une administration spéciale appelée d'abord : *Agence des armes portatives*, et plus tard, *Commission des armes, poudres et exploitation des mines* ; cette administration correspondait directement d'une part avec le *Comité de salut public*, dans lequel étaient concentrés tous les pouvoirs de l'État ; de l'autre avec les *agents nationaux* établis dans chaque district.

« Le Comité de salut public fit rédiger immédiatement par les hommes les plus compétents une instruction (1) qui rappelait tout ce que l'on connaissait alors de plus précis sur l'art de fabriquer l'acier naturel et l'acier de cémentation. L'opinion exprimée par les auteurs concernant le choix des fers à acier n'était que le résumé des faits que l'on avait cru constater en 1786, à l'occasion des expériences officielles de la fabrique d'Amboise. Le préambule de l'instruction et le paragraphe concernant le choix des fers à acier, indiquent très bien les sentiments qui stimulaient l'industrie française et les conditions techniques que celle-ci allait prendre pour point de départ.

« Pendant que nos frères prodiguent leur sang contre les ennemis de la « liberté, pendant que nous sommes en seconde ligne derrière eux, amis, il faut « que notre énergie tire de notre sol toutes les ressources dont nous avons « besoin, et que nous apprenions à l'Europe que la France trouve dans son « sein tout ce qui est nécessaire à son courage. L'acier nous manque, l'acier « qui doit servir à fabriquer les armes dont chaque citoyen doit se servir pour « terminer enfin la lutte de la liberté contre l'esclavage.

(1) *Avis aux ouvriers en fer sur la fabrication de l'acier, publié par ordre du Comité de salut public.* Imp. du département de la guerre. — Le fonds de l'instruction avait été rédigé par Vandermonde, Monge et Berthollet.

« Jusqu'à présent, des relations amicales avec nos voisins, et surtout les « entraves qui faisoient languir notre industrie, nous ont fait négliger la fabri- « cation de l'acier. L'Angleterre et l'Allemagne en fournissoient à la plus « grande partie de nos besoins; mais les despotes de l'Angleterre et de l'Alle- « magne ont rompu tout commerce avec nous. Eh bien, faisons notre acier.

« Nous allons vous présenter quelques notions qui doivent nous guider dans « une entreprise généreuse pour ce moment, utile à notre industrie pour « l'avenir.

. . . .

« Nous répéterons que la bonne qualité du fer est une condition indispensable « pour obtenir un bon acier : il importe de choisir celui de la meilleure espèce, « et les Anglois qui préparent presque exclusivement l'acier de cémentation « retiennent pour cet effet tout le fer de Roslagie, qui est le meilleur qui se « fabrique en Suède, et ils le payent beaucoup plus cher.

« Il ne suffit pas que le fer ne contienne pas de principe nuisible, il faut « encore qu'il soit forgé avec soin.... Nous nous sommes convaincus nous- » mêmes que des fers de France, de bonne qualité, tels que ceux du ci-devant « Berry, ne faisoit que du mauvais acier lorsqu'on les cémentoit dans l'état où « ils sortent ordinairement des forges ; mais les mêmes fers ayant été forgés et « corroyés avec soin, ont formé de l'acier aussi bon que celui qui a été fait en « même temps avec un excellent fer de Suède. Dans une autre expérience, l'acier « préparé avec du fer du ci-devant comté de Foix, qui avoit été bien forgé, a « produit de l'acier d'une qualité égale à celui qu'on a obtenu dans la même « opération avec le fer de Suède.

« Il résulte de là : 1° que le meilleur fer de Suède doit moins la propriété « qu'il a de former du bon acier à une qualité particulière du minerai, qu'au « soin avec lequel il est forgé et soumis à l'action des martinets ; 2° que nous « avons en France des fers qui peuvent nous procurer un bon acier pourvu « qu'on veille à ce qu'ils soient bien forgés ; mais la seule négligence dans cette « opération peut faire échouer une entreprise d'ailleurs bien conduite. Ainsi, le « premier soin que l'on doit prendre pour se procurer de bon acier, c'est de se « procurer du bon fer.... »

« Le 3 floréal an II, l'instruction fut adressée à tous les agents nationaux avec invitation d'agir vivement sur les municipalités et les sociétés populaires de chaque district. La France fut aussitôt couverte de circulaires appelant tous les citoyens à la fabrication de l'acier. Dès le même mois, plusieurs ateliers furent créés : l'agent national près le district de Toulouse, écrivait, par exemple, dès le 17 floréal :

« Aux municipalités et sociétés populaires de l'arrondissement de Toulouse, « citoyens frères et amis, l'administration générale des armes m'a adressé une « lettre en date du 3 de ce mois relative aux fabriques d'aciéries, qu'elle se pro- « pose d'établir dans les différentes parties de la République, où les localités « pourront comporter de pareils établissements.

« Elle invite les citoyens qui seroient dans le cas de les former comme pro- « priétaires de fourneaux et de forges, ou qui en auroient le désir, à se mon-

« trer, et me prescrit de les lui faire connoître pour leur offrir aussitôt tous les « secours en instructions ou en avances pécuniaires qui pourroient leur man- « quer...

« Pendant longtemps la France est restée, pour la fabrication de l'acier, sous « la dépendance des Anglois et des Allemands. Cette dépendance honteuse, di- « gne fruit des intrigues et de la basse politique des cours, pouvoit être sup- « portée sous le règne de la tyrannie. Elle seroit un crime, une tache d'infamie « chez un peuple libre, et avec toutes les ressources et matières premières que « nous offre notre territoire.

« Une instruction très détaillée sur la fabrication de l'acier m'a été adressée « par le Comité du salut public... Je suis chargé par le Comité de la communi- « quer aux citoyens qui se présenteront.

« Déjà à Toulouse, un atelier d'aciérie a été établi. Les premiers essais des « artistes qui le dirigent ont été des succès et méritent de rivaliser avec l'acier « le mieux perfectionné de nos voisins. Des échantillons ont été envoyés à la « Convention nationale...

« Que l'œil perçant de votre surveillance force le talent modeste et timide à « se découvrir, en même temps que vous marquerez d'une tache indélébile « l'homme égoïste qui par une insouciance coupable, se refuseroit de concourir « avec nous pour augmenter nos ressources et consolider l'édifice du bonheur « public... »

« Beaucoup de citoyens répondirent à cet appel : de volumineux dossiers témoignent de l'activité et de la persévérance qu'apporta l'agence des armes à s'assurer des garanties qui lui étaient offertes par chacun et à favoriser les ateliers sous la protection spéciale, et même avec les capitaux de l'Etat.

« Les chefs d'aciéries qui ne pouvaient se procurer les ouvriers que la guerre enlevait à leurs travaux, obtenaient par *réquisition* ceux qu'ils désignaient eux-mêmes. Des réquisitions leur procuraient également les matières premières, que le cours forcé des assignats et la loi du *maximum* ne permettaient pas d'obtenir par voie de libre échange. Plusieurs usines furent établies, sans mise de fonds première, sur l'emplacement des propriétés nationales.

« *Essor et décadence rapide des aciéries révolutionnaires.* — Parmi les aciéries qui s'élevèrent alors de toutes parts, celles qui préoccupèrent le plus l'attention de l'agence des armes furent créées : à Paris aux Feuillants et au faubourg Saint-Antoine ; près de Thionville (Moselle) ; au Hâvre (Seine-Inférieure) ; à Caumont (Eure) ; près de Lorient (Morbihan) ; à Nantes (2 usines, Loire-Inférieure) ; à Angers (Maine-et-Loire) ; à Amboise (Indre-et-Loire) ; à Souppes et à Nérouville (Seine-et-Marne) ; à Brienne (Aube) ; à St-Dié (2 usines), à La Hutte et à Droiteval (Vosges) à Mont-sur-Tille (Côtes-d'Or) ; à Nevers et à Bizy (Nièvre) ; à Outrefurens (Loire) ; à Chantemerle (Hautes-Alpes) ; à l'arsenal de Toulon (Var) ; près de Marseille (Bouches-du-Rhône) ; à Alais (Gard) ; à Nogaro (Gers) ; à Eucausse (Basses-Pyrénées) ; à Agen (Lot-et-Garonne) ; à Toulouse (Haute-Garonne) ; à Limoges (Haute-Vienne), etc.

« La plupart de ces usines furent établies spécialement pour élaborer les fers indigènes, et l'on retrouve souvent dans le choix qui fut fait des localités et des

matières premières, la tradition des expériences officielles de la période précédente. C'est ainsi que l'aciérie de Thionville élaborait les fers de la forge de Longuïon, sur lesquels Grignon avait opéré en 1779. Toutefois, quelques usines employèrent aussi concurremment des marques inférieures de Suède; les usines de Nantes et d'Angers furent de ce nombre, et il est digne de remarque que, nonobstant leur origine récente, ces dernières contribuèrent beaucoup plus à l'approvisionnement des armées de l'Ouest et des arsenaux maritimes de la Bretagne que ne le fit l'aciérie d'Amboise, qui n'employait plus alors que les fers indigènes. L'aciérie de Toulon, créée sous la direction d'un habile officier d'artillerie, et sur laquelle il existe beaucoup de documents, employa d'abord des fers de Suède; mais, à la suite d'expériences comparatives dont il reste des procès-verbaux détaillés, on se décida à employer exclusivement les fers de Franche-Comté. Ici encore se reproduisit la confusion qui avait toujours conduit à des résultats erronés. Les neufs sortes de fers suédois que l'on employa et qui sont clairement désignées par leurs marques dans les rapports officiels, n'étaient que des qualités ordinaires qui n'ont jamais été classées en Angleterre parmi les fers à acier. L'aciérie de Toulon, comme plusieurs autres construites à cette époque, rendit temporairement de réels services; c'est par exemple dans cet atelier que furent construits les ressorts des voitures qui amenèrent à Paris les objets d'art conquis en Italie. Aucun de ces établissements, toutefois, ne put surmonter les obstacles qui résultaient de l'imperfection des matières premières: aux époques où toute l'Europe était en armes contre la France, l'agence des armes dut confier à des agents commerciaux la mission d'aller acheter hors de la frontière, les aciers fins dont les arsenaux étaient dépourvus; lorsque plus tard le retour de la paix eut rétabli les relations commerciales, lorsque surtout les premières guerres de l'Empire eurent mis à la disposition de la France les aciers naturels du Rhin, toutes les aciéries de cémentatian créées au prix de tant d'efforts et de sacrifices, mais qui ne tiraient pas du sol même leurs raisons d'existence, cessèrent immédiatement leurs travaux. Comme je le dirai plus loin, la trace de cette industrie ne fut guère conservée dans l'Empire qu'à l'occasion des essais relatifs à la fabrication de l'acier fondu.

« *Quatrième période des aciéries de cémentation*: (1814-1844). — La quatrième période de l'histoire de nos aciéries, commence avec la Restauration : elle offre un contraste remarquable avec les trois périodes précédentes. Dès l'année 1817, des ateliers de cémentation, fondés essentiellement sur l'emploi des fers indigènes et particulièrement de ceux des Pyrénées, commencèrent à se développer et n'ont cessé jusqu'à ce jour de croître régulièrement.

« *Essor des aciéries.* — Dès l'année 1831, la France produisait 24.022 q. m. d'aciers cémentés bruts ; en 1843, ce produit a été 58.121 q. m. L'établissement régulier et le progrès continu des aciéries de cémentation sont donc des faits parfaitement avérés; mais on en conclurait à tort que notre sol offre à l'industrie des aciers, des ressources qui étaient ignorées aux périodes précédentes. Sur le fait essentiel, la qualité des fers à acier, les conditions techniques sont exactement les mêmes que celles qui existaient précédemment. La différence des résultats ne doit point être attribuée à une propriété qui se serait manifesté

t dans les fers du royaume; elle est uniquement due à deux circons-
entiellement indépendantes des ressources minérales du pays : quel-
ls suffiront pour mettre cette vérité dans tout son jour.

cation fondamentale propre à cette période. — Sous l'ancienne monarchie, publique et sous l'Empire, le gouvernement s'est toujours préoccupé, e concernait, de procurer à bas prix à l'agriculture et à l'industrie, t les aciers bruts ainsi que les outils fabriqués avec ces métaux. Les douane, toujours très-modérés, se sont souvent réduits à une sorte de alance. Ce système d'administration était poussé à ce point que, pen-cle dernier, les droits imposés à l'exportation des fers bruts produits , ont été ordinairement plus élevés que ceux qui grevaient l'importa-ers étrangers (1).

ne je l'ai déjà remarqué, si Réaumur, en 1722, n'eût pas égaré l'indus-nale, celle-ci, pourvue des fers de Suède, se fût développée dans la e que l'Angleterre; elle l'eût fait vraisemblablement avec succès, puis-ant tout la durée du XVIII° siècle, l'Angleterre, crut devoir frapper assez élevés l'importation des fers étrangers. Par ce seul motif les ançaises, en portant aux marché neutres les aciers fabriqués avec les is, y eussent trouvé sur les usines Anglaises un avantage qui, dans ions actuelles, est au contraire acquis à ces dernières. Les anciens ments n'ont jamais méconnu néanmoins, les avantages que pouvait ı territoire l'industrie des fers et des aciers, et, en ce qui concerne les ar exemple, l'histoire dont j'ai reproduit un très court résumé témoi- de leur constante sollicitude : celle-ci se manifestait ordinairement ncouragements accordés directement aux usines naissantes, et non par n artificielle du prix de vente sur le marché intérieur. Les frais qu'en-e système de protection étaient généralement prélevés d'une manière ır le trésor public, et non indirectement sur les contribuables consom-lu produit.

ence des tarifs de la Restauration. — La Restauration a cru devoir adopter e inverse, et en ce qui concerne l'acier, des droits de douane fort éle-t imposés à l'entrée des produits bruts et des outils. A une protection variable comme les volontés ministérielles et constamment inquiète s, fut substituée une protection considérable, garantie par la loi, peu pour les protégés.

aucun système assurément, l'aciérie élaborant les fers français ne pour-ıstraire à l'inconvénient résultant de l'imperfection de la matière pre-ses produits, par comparaison avec les produits étrangers similaires, oujours de qualité inférieure : elle pourra néanmoins prospérer et se dé-r constamment, si un tarif de douane invariable et suffisamment élevé l'équilibre en sa faveur. Pour une matière première aussi indispensa-

1701 à 1818, par exemple, le droit d'exportation était de 20 liv. tourn. par millier andis que le droit d'importation n'était que de 5 liv.

ble que l'acier, et qui, à la rigueur, ainsi que je l'indique au début de ce mémoire, peut se fabriquer en tout pays et avec tous les fers, un tel système économique fera prospérer des aciéries partout où on le désirera. L'on pourrait, par exemple, rendre chacune de nos provinces à peu près indépendante, sous ce rapport, de tout commerce extérieur : le succès dans cette voie n'aurait d'autres limites que celles qu'on voudrait apporter au tarif imposé à l'importation des aciers fabriqués au dehors.

« On conçoit donc très-bien que, sous une telle influence, les aciéries élaborant les fers indigènes aient pu pendre un essor qui jusqu'alors leur avait été interdit : et s'il est vrai que, dans cette période, le tarif à l'entrée des produits étrangers ait été beaucoup plus élevé que dans les périodes précédentes, il est clair qu'on ne peut tirer de cet essor aucun argument pour établir que des qualités nouvelles auraient été développées tout à coup dans les fers indigènes. Je ne connais jusqu'à ce jour aucun fait qui donne même lieu de soupçonner que la propension aciéreuse de nos fers soit devenue plus prononcée qu'aux époques où Réaumur, Jars, Grignon, Sanche, etc., poursuivaient leurs expériences : sous ce rapport, les conditions techniques de la frabrication de l'acier sont aujourd'hui ce qu'elles étaient précédemment. Le fait essentiellement nouveau et propre à la quatrième période est la modification profonde introduite par les lois de douanes, dans les conditions économiques et commerciales de la fabrication de l'acier.

« *Tarif imposé à diverses époques à l'entrée des aciers.* — Pour faire apprécier la portée des mesures prises par la Restauration, il me suffira de citer les principales modifications du tarif français depuis 1664.

Droits par 100 kilogr. d'aciers importés par navires étrangers ou par terre.

DATES des titres de perception	ACIERS BRUTS		OUTILS D'ACIER DIVERS	
	naturels ou de cémentation étirés	fondus étirés	Droit minimum	Droit maximum
	fr.	fr.	fr.	fr.
18 septembre 1664.	2.90	»	4.14	4.14
25 novembre 1687.	12.41	»	4.14	4.14
3 juillet 1692..	10.41	»	6.21	6.21
2 avril 1701.	6.21	»	6.21	6.21
15 janvier 1704.	2.90	»	6.21	6.21
15 mars 1791..	6.12	6.12	23.15	79.25
1er août 1792.	6.12	6.12	23.15	79.25
20 thermidor an III.	0.61	0.61	4.08	76.50
3 frimaire an V.	3.06	3.06	20.40	prohib.
24 nivôse an V.	0.51	0.51	20.40	prohib.
6 prairial an VII. , ...	0.56	0.56	22.44	84.15
30 avril 1806.	9.90	9.90	22.44	84.15
1814 à 1826. — Tarif existant en 1846	72.05	161.35	95.10	291.50

« *Création d'aciéries élaborant les fers du Nord.* — Les premières aciéries créées la faveur du nouveau tarif eurent d'abord pour but d'élaborer les fers indinès; mais, peu à peu, divers fabricants, éclairés enfin sur les véritables uses de la prospérité des aciéries anglaises, commencèrent à employer des s suédois; c'est seulement à dater de cette époque que l'industrie de l'acier a constituée en France sur de solides bases. Tant que le fer de Suède conrvera la supériorité qui, depuis deux siècles, lui est acquise par comparaison ec les fers indigènes, les aciéries fondées sur l'emploi de ces derniers fers auront jamais qu'une existence artificielle. Si l'on veut prendre la peine de nquérir des résultats que produirait aujourd'hui une forte réduction dans le rif imposé à l'entrée des aciers bruts étrangers, on trouvera que cette mesure traînerait infailliblement la ruine de toutes les aciéries fondées sur l'emploi s fers indigènes; on trouvera aussi que les seules usines qui ont chance de sister à cette crise sont celles qui s'appliquent à élaborer les meilleurs fers u Nord. La raison en est évidente : si l'on admet que les deux classes d'aciéies qui se procurent leurs fers au même prix, soient placées dans les mêmes conitions et opèrent avec la même habileté, le fabricant qui élabore le fer indiène n'obtenant qu'un produit inférieur, ne pourra le placer dans le commerce u prix qui est accordé pour le produit analogue de son concurrent : il devra donc échouer, par le fait de la concurrence intérieure, lors même qu'il ne serait pas atteint par la concurrence étrangère. Ici l'on ne peut attendre du temps et de la conservation des tarifs les heureux résultats qu'on peut espérer dans l'élaboration des cotons, des lins, des autres métaux; dans ces dernières industries, la question de la matière première n'est rien en comparaison des autres questions économiques et techniques : c'était précisément le contraire dans l'industrie de l'acier.

« *Situation faite aux aciéries par le tarif de 1814.* — En résumé, l'essor des aciéries françaises pendant la quatrième période résulte de causes essentiellement étrangères à la propension aciéreuse des fers indigènes; il est dû, en premier lieu, aux tarifs élevés établis par la Restauration; en second lieu, à l'emploi qu'on commence à faire des bonnes sortes de fer à acier du Nord. Dans cette période, comme dans les précédentes, on n'a jamais fait d'aciers fins en France qu'en cémentant les fers du Nord : ce sont les aciers fabriqués d'après ce principe qui seuls peuvent prétendre à lutter un jour contre les aciers étrangers, dans les conditions d'une libre concurrence. Tant que l'infériorité actuelle des fers indigènes subsistera, on pourra sans doute, à l'aide des tarifs, augmenter à volonté la production des aciers entièrement indigènes; mais quelle que soit l'habileté acquise par nos fabricants, l'édifice industriel ainsi créé n'aura jamais d'autre base que le tarif, et s'écroulera infailliblement dès que celui-ci sera supprimé ou notablement réduit.

« En traçant cette histoire de nos aciéries, je me suis seulement attaché au point essentiel pour la question en litige, à la fabrication des aciers bruts de cémentation. L'histoire de nos fabriques d'acier naturel et d'acier fondu prouverait également l'insuffisance des ressources que celles-ci ont tiré jusqu'à ce jour des matériaux indigènes. Il me paraît superflu toutefois d'entrer à ce sujet

dans des détails circonstanciés ; je me bornerai à exposer ici un petit nombre de faits qui me paraissent compléter suffisamment cette appréciation sommaire du passé des aciéries françaises.

« *Indications historiques sur les fabriques d'acier naturel.* — Les fabriques d'acier naturel datent, en France, d'une époque fort antérieure à celle des aciéries de cémentation ; les produits de celles de ces fabriques qui tirent leurs matières premières du sol français ont toujours été de qualité inférieure, par comparaison avec les produits similaires fournis par les fabriques allemandes. Les anciens gouvernements ont cependant accueilli avec faveur toutes les personnes qui prétendaient avoir trouvé les moyens d'améliorer la fabrication, et parfois même ils ont pris l'initiative des améliorations. C'est même sur cette classe de fabriques que se portèrent d'abord les efforts les plus directs de l'agence des armes portatives, au commencement des guerres de la Révolution. Ces fabriques étaient toutes créées ; l'instruction rédigée par l'ordre du Comité du salut public donnait l'espoir de perfectionner leurs produits par de meilleures méthodes de travail : c'est donc à ces usines que l'on demanda la matière première des douze cent mille baïonnettes dont la fabrication préoccupa surtout l'agence des armes. Des écoles pratiques furent immédiatement créées dans les diverses provinces où se fabriquait l'acier naturel ; les meilleurs ouvriers, mis en réquisition, y expérimentèrent les méthodes recommandées par le Comité de salut public, pour propager ensuite, dans les forges de la République, celles de ces méthodes dont la supériorité aurait été ainsi constatée. Des agents d'un ordre plus élevé furent chargés, en qualité d'*inspecteurs d'aciéries*, de diriger ces tentatives ; trois de ces inspecteurs, chacun aux appointements de 6,000 fr., furent créés pour la seule province du Nivernais. Mais tous ces efforts restèrent sans résultat. Une volumineuse correspondance, conservée dans les archives de l'administration des mines, montre comment l'agence des armes dut renoncer peu à peu à toutes les illusions qu'on s'était faites sur les fabriques indigènes d'acier naturel. Pour la province du Nivernais en particulier, deux inspecteurs furent bientôt supprimés ; le troisième fut d'abord conservé sur la recommandation de plusieurs maîtres de forges qui rendirent d'excellents témoignages du zèle et de la capacité de cet agent ; toutefois ses appointements furent réduits à 1,200 fr. Après cinq ou six années, l'emploi fut définitivement supprimé, sur un rapport qui constatait que l'institution des inspecteurs d'aciéries n'avait produit aucun résultat pratique digne d'être signalé.

« En résumé, les fabriques d'acier naturel ont introduit depuis un siècle, dans leurs méthodes de travail, quelques-unes des améliorations que le renchérissement du combustible végétal et le progrès général des arts ont propagées, sur une plus grande échelle, dans l'ensemble des forges françaises, comme dans toutes les usines de l'Europe ; mais aucune modification essentielle n'a été apportée à la qualité des produits. Le jugement que Diderot portait, en 1751, de la valeur relative des aciers naturels du royaume et des aciers allemands et anglais, pourrait être conservé aujourd'hui, mot pour mot, dans une nouvelle édition de l'Encyclopédie.

Acier fondu. — Benjamin Huntsman, né en Yorkshire en 1704, s'adonna

ıbord à l'horlogerie dans la petite ville de Doncaster; il y fit quelques sais pour fabriquer avec l'acier de cémentation des outils nécessaires à son t et divers objets qu'on tirait alors, pour la plus grande partie, des fabriques emandes.

En 1740, à la suite des succès qu'il obtint dans ses tentatives, il vint s'établir Handsworth, village situé près de Sheffield, au milieu des riches exploitaıns de houille. Il y établit le premier atelier où l'acier fondu ait été fabriqué ıne manière régulière; puis, pour se rapprocher de Sheffield qui était déjà centre de l'industrie de l'acier, il transporta son établissement à Attercliffe ses descendants directs exploitent encore la même industrie.

D'autres fabricants, parmi lesquels se distinguèrent surtout Walker et John ırshall, s'adonnèrent bientôt à la même fabrication, et créèrent des fonderies Sheffield et à Grenoside.

Néanmoins la nouvelle industrie, faute de débouchés, ne se développa d'aırd que lentement. Pendant toute la durée du siècle dernier elle eut à lutter une part contre les difficultés que présente la production de la plus haute mpérature dont on fasse usage dans la métallurgie; de l'autre, contre les préıgés des consommateurs habitués à demander à l'Allemagne les sortes supéıeures d'acier que la nouvelle industrie s'efforçait de produire.

Mais peu à peu à peu les difficultés techniques de la fabrication furent surnontées, on apprit à connaître et à préparer les matériaux réfractaires les plus onvenables; les frais d'élaboration, d'abord excessifs, diminuèrent chaque ınnée; stimulés par le bon marché de l'acier fondu, les fabricants d'objets d'aier s'appliquèrent avec succès à l'employer pour tous les usages jusque-là réservés à l'acier allemand, bientôt même ils découvrirent que plusieurs qualités ıtiles y étaient développées à un degré plus élevé que dans ce dernier (Pelouze t Frémy).

« *Aperçu historique sur la fabrication de l'acier fondu.* — Vers le milieu du dernier siècle, dit Le Play, lorsque la fabrication de l'acier fondu commença à se développer en Angleterre, la France n'avait pas réussi encore à fabriquer l'acier de cémentation; elle ne put donc suivre l'Angleterre dans la voie qui lui assurait désormais la supériorité, sur tous les marchés, pour les aciers bruts et ouvrés de qualité supérieure. Dans l'opinion que Réaumur avait fixée en France, les mécomptes éprouvés jusque-là par les aciéries françaises avaient été attribués à ce que celles-ci n'avaient pu encore s'approprier le véritable secret du *cément* l'Angleterre; dans le même ordre d'idées, on persista à méconnaître la cause qui faisait obstacle à la production de l'acier fondu, et l'on crut généralement la trouver dans l'ignorance du *flux* mystérieux employé par les Anglais. J'ai indiqué ci-dessus comment l'ingénieux fondateur de l'aciérie d'Amboise parvint en 1782 à fabriquer de bon acier fondu avec les fers de Suède, et comment les exigences de l'opinion et les expériences officielles qui lui furent imposées empêchèrent le développement de la solution qu'il avait trouvée.

« Les tentatives ayant rapport à la fabrication de l'acier fondu furent peu nombreuses et peu suivies sous le gouvernement de la République; mais elles furent reprises avec une grande activité vers les dernières années de l'Empire. Les

résultats les plus remarquables furent obtenus à Liège par les frères Poncelet; toutefois ces habiles fabricants ne purent rien fonder de durable, par la même cause qui avait fait échouer Sanche à Amboise. Ici encore le préjugé, prévalant sur l'expérience, rendit stériles les plus louables efforts.

« Les frères Poncelet avaient fait leurs premiers aciers fondus avec les fers suédois de Danemora. Ces aciers furent trouvés de qualité supérieure; mais on fit comprendre à ces fabricants que pour prétendre au grand prix de 4,000 fr., institué pour la production de l'acier fondu, ils devaient s'appliquer à élaborer des fers indigènes. Les frères Poncelet recommencèrent donc leurs essais sur des fers provenant en partie des Pyrénées, et en partie du département de la Roër; il en résulta des aciers évidemment inférieurs aux premiers produits. Un rapport officiel rédigé en 1809 fit un grand éloge des nouveaux aciers fondus des frères Poncelet, les encouragea à persévérer dans cette voie, mais conclut toutefois en proposant de reculer de deux années le terme fixé pour l'octroi du prix de 4.000 francs. Je citerai plusieurs passages de ce rapport qui caractérisent parfaitement la persistance avec laquelle l'opinion continuait à repousser les indications de l'expérience. Les contradictions qu'on y remarque signalent très bien l'embarras que donnait aux rapporteurs la contradiction flagrante qui existait entre l'idée fixe et le fait observé.

« D'après ces divers essais, il est constant que les aciers fondus fabriqués en « grand par MM. Poncelet, sont, *à peu de chose près*, égaux en qualité aux plus « parfaits des fabriques étrangères, et qu'avec quelques perfectionnements que « le dernier envoi paraît déjà présenter, ces artistes parviendront bientôt à « remporter cette conquête sur les fabriques les plus renommées... Il est cons- « tant que si MM. Poncelet avaient fabriqué leurs aciers avec des fontes ou avec « de *bons fers durs de Suède*; tels que ceux de Roslagie que les Anglais emploient « (et comme ces fabricants l'ont fait eux-mêmes lorsqu'ils ont présenté des aciers « fondus au bureau consultatif, qui, alors, furent trouvés d'une qualité supé- « rieure), ils en auraient aujourd'hui obtenu de comparables aux meilleurs « aciers venant d'Angleterre.

« Il eût été sans doute possible à MM. Poncelet de trouver des fers français « analogues à ceux de Suède.parmi ceux proclamés dans le Rapport du Jury na- « tional sur les produits de l'industrie française, présentés à l'exposition de « 1806. Mais ces artistes, empressés de répondre à la demande du ministre, et « de prouver que la France pouvait se passer de secours étrangers pour les « aciers fondus, satisfaits d'ailleurs, à beaucoup d'égards, des aciers cémentés « qu'ils avaient préparés avec les fers du département de l'Aude et de celui de « la Roër, n'ont pas pris le temps nécessaire pour en essayer beaucoup d'autres « qui auraient été peut-être plus avantageux. »

« Une note jointe à ce rapport, rappelle que des expériences faites depuis peu de temps, avaient prouvé la qualité supérieure et la propension aciéreuse des fers indigènes : on y trouve par exemple les assertions suivantes :

« Des essais (faits en 1801 par ordre du premier Consul), ont prouvé que « plusieurs forges françaises avaient donné des fer doux et mous qui ne le cé- « daient en rien aux meilleurs de cette qualité venant de Suède... Lors de l'ex-

« position de 1806, il a été constaté que sept départements avaient fourni des « aciers excellents... A l'égard des fers, seize départements en ont offert de « qualité supérieure, dont plusieurs étaient comparables, pour la dureté jointe « à la qualité, aux fers de Suède les plus propres à faire des aciers : on remar- « quait particulièrement ceux des forges de Clavières (Indre), de Fraisans, Rans, « Dampierre et Bruyère (Jura), de Bèze (Côte-d'Or), de Rambervilliers (Vosges), « et sans doute il en existe dans beaucoup d'autres départements. »

« Il ne paraît pas que l'aciérie de Liége se soit développée dans la direction que lui imposait l'opinion publique, ni que ses procédés aient été appliqués dans les départements que la France a conservés en 1815. La fabrication de l'acier fondu resta étrangère à la France, jusqu'au moment où les aciéries de cémentation de la Loire, introduisant pour la première fois sur notre territoire les habitudes de travail propres au Yorkshire, commencèrent à employer en grand le fer de Suède Les seuls aciers fondus, fabriqués en France qui jusqu'à ce jour aient lutté avec succès contre les aciers supérieurs d'Angleterre, ont été fabriqués dans le département de la Loire, avec des fers de Suède. Cette industrie n'a pris un véritable essor que depuis 1838. En 1844, sur une production totale de 18.602 q. m., le seul departement de la Loire a livré 16.127 q. m. La décroissance des importations d'aciers fondus anglais date de 1840, et coïncide exactement avec le développement des aciéries de la Loire.

« *Essais pour fabriquer l'acier fondu avec la fonte de fer.* — L'exposé que je viens de présenter des tentatives faites en France depuis un siècle et demi, pour fabriquer l'acier avec des matières indigènes, resterait incomplet si je ne mentionnais ici une autre classe de recherches qui a donné lieu à de nombreuses déceptions. Les personnes qui ont étudié, dans les forges, la fabrication de l'acier naturel, ont dû être frappées de cette circonstance que l'opération métallurgique où la fonte de fer est convertie en acier, ne produit que du fer ordinaire si les mêmes manipulations sont prolongées plus longtemps. La pratique des affineurs apprend également qu'on accélère la conversion de la fonte en acier, en ajoutant du fer forgé au bain de fonte en élaboration dans le feu d'affinerie. Ces faits, malgré les opinions théoriques qui ont régné successivement, ont dû toujours suggérer la pensée que l'acier est un certain état du fer intermédiaire entre la fonte et le fer forgé, et qu'il y aurait espoir de produire de l'acier en ajoutant, à la fonte en fusion, une dose convenable de fer.

« Dès 1722, Réaumur annonça que l'on pouvait préparer une sorte d'acier en mettant ainsi en présence la fonte et le fer malléable : il donna dans son ouvrage quelques détails sur cette expérience, en rappelant qu'elle avait été faite antérieurement par Vanoccio. Il n'indiqua point alors formellement qu'on pouvait fabriquer l'acier de cette manière ; mais il paraît que cette méthode fut la base de l'un des secrets qu'il essaya, quelques années plus tard, d'appliquer à l'industrie dans la fabrique d'*acier fondu* établie à Cosne, sous sa direction. Beaucoup de personnes ont tenté depuis cette époque de convertir, d'après ce principe et dans des conditions industrielles, la fonte en acier ; elles ont constamment échoué, comme l'avait fait Réaumur.

« Vers la fin du dernier siècle, la mémorable découverte de Monge, Vander-

monde et Berthollet vint ramener dans cette direction les efforts des industriels et des savants : lorsqu'en effet il eut été établi que la fonte est essentiellement composée de fer et de quelques centièmes de carbone, tandis que l'acier n'est que du fer combiné avec un ou deux millièmes de ce même corps, on se trouva naturellement conduit à tenter de fabriquer directement l'acier fondu, en traitant la fonte par une substance oxydante capable d'en séparer toute la proportion de carbone qui n'est pas nécessaire à la constitution de l'acier. On peut dire que cette donnée scientifique a été soumise depuis le commencement de ce siècle à une expérience en quelque sorte permanente ; et pour ma part, depuis que je me suis voué à l'étude de la métallurgie, j'ai eu occasion de suivre, tant en France que dans les pays étrangers, les résultats de vingt tentatives de ce genre. On composerait une très longue liste du seul énoncé des brevets d'invention relatifs à de telles méthodes, des rapports favorables et des distinctions honorifiques auxquels ces inventions ont donné lieu. Au moment même où j'écrivais ces lignes, un habile propriétaire de forges venait m'entretenir d'un procédé nouveau fondé sur le même principe et dont les résultats semblent offrir les plus flatteuses espérances. Plusieurs de ces méthodes m'ont d'abord vivement intéressé : préoccupé depuis longtemps de l'infériorité flagrante de aciéries françaises (1), abusé comme les auteurs mêmes de ces entreprises par les premiers résultats qu'on y avait obtenus, je pensai d'abord que c'était dans cette voie que la France pouvait espérer de balancer la supériorité que certains minerais donnent aux pays étrangers. Mais les mécomptes multipliés que j'ai constatés depuis quinze ans, et les désastres qui ont frappé toutes les entreprises industrielles fondées sur de telles méthodes, ont forcément rectifié mon opinion. L'histoire de toutes ces tentatives se résume invariablement dans les faits suivants. Les produits des premiers essais soumis à l'examen des meilleurs ouvriers en acier donnent toujours les espérances les plus flatteuses ; souvent le produit est égal, sinon supérieur, aux meilleurs aciers étrangers ; tout au plus signale-t-on, dans quelques-uns, de légères imperfections qui semblent inhérentes à un travail exécuté sur une petite échelle, et que de plus grands moyens d'action doivent inévitablement corriger. Mais aussitôt que sur ces indications on commence à opérer en grand, cette heureuse perspective s'évanouit ; on voit surgir une foule de difficultés jusqu'alors inaperçues : les produits fabriqués perdent toute régularité, et l'on n'y trouve plus que par exception les qualités indispensables aux consommateurs. En vain veut-on remédier à cette irrégularité en opérant sur de plus grandes masses ; chaque jour, au contraire, les objets de rebut deviennent plus nombreux, et chaque jour aussi les chances de succès deviennent moins probables. Je le répète, je ne connais pas une seule tentative ayant pour objet de fabriquer directement l'acier fondu avec la fonte de fer, qui n'ait présenté ces phases successives : les seuls inventeurs que cette direction de travaux n'a point ruinés, sont ceux qui ont su s'y arrêter assez tôt.

(1) Observations sur le mouvement commercial des principales substances minérales entre la France et les pays étrangers, etc..... *Ann. des Min.*, 3e série, tome II, page 514, année 1832.

« Beaucoup de savants et d'industriels ont tenté de fabriquer l'acier en prenant d'autres principes pour point de départ de leurs recherches; mais celles-ci, après avoir fait naître les plus brillantes espérances, ont toujours eu pour résultat définitif une déception. Je citerai, par exemple, les belles expériences faites par Clouet, en 1797, et le rapport que deux illustres savants rédigèrent à ce sujet pour l'Institut national. J'engage les personnes qui veulent s'éclairer sur les difficultés de ces questions, sur le degré de confiance que méritent les expériences officielles, alors même qu'elles sont confiées aux hommes les plus habiles et les plus consciencieux, à lire les divers jugements auxquels a donné lieu la découverte de Clouet; je me bornerai ici à reproduire quelques passages du préambule et de la conclusion du rapport que j'ai particulièrement signalé.

« Depuis que les recherches de Réaumur avaient éclairé la pratique de la fa- « brication de l'acier...., la théorie de la conversion du fer en acier n'était pas « plus avancée, malgré les belles et nombreuses expérieuses de Bergman, de « Rinman, de Priestley, etc..... Il n'y a pas plus de douze ans que l'on sait « bien certainement que c'est le carbone qui..... constitue le fer en état de fonte « grise, de fonte blanche et d'acier.... Cependant les Anglais, qui nous avaient « longtemps fourni l'acier de cémentation (1), restaient encore en possession « de fabriquer exclusivement pour toute l'Europe, une troisième espèce d'acier « connue sous le nom d'*acier fondu*, dont l'invention ne remonte pas au delà de « 1750.

« ..... Ce n'est pas que l'on ait méconnu l'avantage de la naturaliser parmi « nous; sous l'ancien régime, le gouvernement a plusieurs fois accordé des en- « couragements à ceux qui lui en faisaient concevoir l'espérance. Jars nous « avait donné, dans son Voyage métallurgique, la manière dont cette opéra- « tion se pratiquait à Sheffield, à la réserve de la composition du flux, dont on « faisait un secret; une foule d'expériences avaient mis sur la voie de le décou- « vrir; il est peu de chimistes qui n'aient obtenu dans leurs fourneaux des cu- « lots de 5 à 6 décagrammes d'acier parfaitement fondu; nous pourrions citer « à ce sujet nos propres observations.....; s'il est vrai de dire qu'il y a loin de « ces expériences de laboratoire à un procédé susceptible d'être introduit tout « de suite avec avantage dans des ateliers de fabrication, quelques-unes faites « plus en grand ne donnaient guères plus d'espérances de succès,.... Aussi « voyons-nous, dans l'Avis sur la fabrication de l'acier, rédigé et publié..... en « exécution d'un arrêté du Comité de salut public, que les citoyens Vander- « monde, Monge et Berthollet, bien instruits des tentatives qui avaient pu être « faites sur ce sujet,..... déclarent qu'ils ne peuvent présenter que des conjec- « tures sur la manière de donner à l'acier fondu une dureté extraordinaire et « un grain parfaitement uniforme dans toute la masse.....

« Tel était l'état de nos connaissances et de nos pratiques industrielles sur « cet objet, lorsque le citoyen Clouet a repris les expériences dont il s'était déjà

(1) Ceci s'écrivait à l'époque où l'on se flattait que les nombreuses aciéries de cémentation, élevées par le gouvernement de la République, avaient enfin soustrait, sous ce rapport, la France à la dépendance de l'Angleterre. (Note de Le Play).

« occupé, et a exécuté plus en grand, à la maison du Conservatoire et de l'É-
« cole des mines, la fusion des diverses espèces d'acier et la conversion immé-
« diate du fer en acier fondu.

. . . .

« D'après ces réflexions et les faits exposés dans ce rapport, nous concluons : « .... que par les travaux du citoyen Clouet, les procédés de ce nouvel art se « trouvent déjà déterminés de manière à ne laisser aucun doute sur leur réus- « site dans une grande fabrication ; que l'acier qui en provient, forgé en bar- « res, a tous les caractères extérieurs et les qualités intrinsèques de l'acier « fondu anglais des fabriques de *Huntzman* et *Marschall* (1) ; qu'il peut servir « aux mêmes usages, et être introduit en concurrence dans le commerce, sans « craindre qu'on puisse en faire quelque distinction à son désavantage ; qu'il « est à désirer, pour assurer et accélérer les fruits de cette découverte, que le « gouvernement se détermine à ordonner la fabrication de quinze à vingt my- « riagrammes de cet acier, dont la valeur, au prix actuel, serait à peu près l'é- « quivalent de la dépense ; qu'en confiant au citoyen Clouet la conduite des « premières fontes, il aurait une garantie de plus du succès ; enfin, que dans « tous les cas, la communication libre et sans réserve que le citoyen Clouet « vient de faire de cette découverte, lui acquiert des droits à la reconnaissance « de ses concitoyens et aux récompenses nationales. »

« La découverte dont on portait un tel jugement ne conduisit cependant à aucun résultat, et depuis lors il n'en a plus été question.

« L'aciérie de la Bérardière (Loire), créée sous l'influence des tarifs de la Restauration, dans le but spécial de fabriquer des aciers fins avec des matières indigènes, parut d'abord obtenir de brillants succès. En 1818, une médaille d'or lui fut accordée par la Société d'encouragement ; en 1819, un rapport officiel rédigé, comme tant d'autres, à la suite d'expériences qui semblaient démontrer la haute qualité de ses produits, présentait les conclusions suivantes :

« D'après ces faits, il est constant que nos aciéries, avec nos excellents mine- « rais de fer, préparés dans nos forges, raffinés dans nos fabriques, sont en

(1) On lit dans un autre rapport officiel que les aciers fondus d'Angleterre, marqués *Huntsman* et *Marschall*, se fabriquent avec des mélanges complexes de fontes et de fer ; cette assertion est une erreur. Les fabricants anglais, qui depuis un siècle ont fondé sur l'élaboration des fers de Suède la réputation universelle dont jouissent ces deux marques, se garderaient bien de compromettre, par de telles pratiques, la fortune qui s'attache à leur nom. Ces maisons sont au nombre de celles que je signalais ci-dessus, et qui depuis l'origine de la fabrication n'ont jamais employé, pour ces marques spéciales, d'autres fers que ceux de Danemora. Tous les fabricants de Sheffield peuvent sans doute fabriquer avec les mêmes fers, et au besoin avec les mêmes ouvriers, des aciers de qualité absolument identique ; mais ceux-ci ne se placeraient pas tout d'abord au même prix, et ce n'est que justice. Tel est le résultat de l'admirable régularité des fers de Danemora, et en même temps de la longue probité industrielle des fabricants suédois et anglais. L'acheteur qui, en l'absence de tout moyen de contrôle, paye sans hésiter l'acier *Huntsman* plus cher que toutes les autres sortes, ne cède point, comme on l'a dit injustement, à un aveugle esprit de routine ; il rend l'hommage le plus logique et le mieux mérité à toutes les qualités matérielles et morales que cette marque garantit depuis un siècle. (Note de Le Play).

« état de fournir.... toutes les variétés d'acier dont nous avons besoin, et même « quelques-unes supérieures à celles que nous recevons de l'étranger : il y a « lieu d'espérer que, si le gouvernement continue à protéger la fabrication des « aciers et les manufactures qui sont établies d'après la confiance que leur « donnaient des tarifs sanctionnés pour les droits d'entrée sur les aciers étran- « gers, nous pourrons bientôt mettre le commerce en état de verser au dehors « non-seulement des objets fabriqués avec nos aciers, mais encore des aciers di- « vers non fabriqués. »

« Plus d'un quart de siècle s'est écoulé depuis l'époque où des hommes éminemment consciencieux croyaient pouvoir fonder de telles espérances sur les aciéries françaises alimentées par des matières exclusivement indigènes; cependant aujourd'hui comme alors, les usines placées dans ces conditions n'exportent rien dans les pays étrangers ; aucune d'elles ne pourrait même subsister si une réduction considérable était faite dans le tarif qui les protège. L'entreprise dont le rapport fait l'éloge n'ayant pu se soutenir, l'emplacement qu'elle occupait est devenu la propriété de l'habile fabricant qui a importé en France les méthodes de travail du Yorkshire : n'y a-t-il pas un haut enseignement dans cette force des choses qui a substitué à une usine élevée dans le but de démontrer la supériorité des aciers exclusivement indigènes, l'usine de France qui fabrique aujourd'hui avec les fers du Nord nos meilleurs aciers ; la seule qui jusqu'à ce jour ait lutté commercialement, sur le marché français, contre les aciéries anglaises?

« Vers 1820, MM. Faraday et Stodart, à la suite de l'analyse qu'ils avaient faite du Wootz ou acier fondu de l'Inde, furent conduits à développer, par une longue suite d'expériences, l'idée que l'on pouvait fabriquer d'excellents aciers fondus en alliant au fer une faible quantité de divers métaux. Pendant plusieurs années, des recherches, fondées sur la même idée, furent entreprises dans toutes les parties de l'Europe. En France particulièrement, plusieurs industriels se livrèrent dans cette direction scientifique à des travaux remarquables : l'un d'eux répondant à l'appel de la Société d'encouragement, fit avec les fonds de cette société plus de trois cents expériences sur les alliages du fer avec la plupart des métaux. Beaucoup d'alliages préparés en petit de cette manière, et essayés par les meilleurs fabricants d'objets d'acier, furent jugés d'excellente qualité.

« Un rapport adressé en 1821 à la Société d'encouragement, signale les heureux résultats obtenus dans cette voie par quatre savants ou artistes français. Il annonce que les aciers nouvellement découverts paraissent devoir obtenir le plus grand succès dans les arts. Cependant toutes ces recherches qui se continuèrent jusqu'à l'année 1824, ne conduisirent à aucun résultat manufacturier ; et depuis ce temps, l'on a rarement renouvelé les tentatives ayant pour objet la fabrication des aciers d'alliage. Les personnes qui voudront s'éclairer sur l'étendue des illusions, que l'on persistait à entretenir touchant la valeur des assertions de Réaumur, et les causes de la supériorité des aciéries anglaises, devront lire toutes les publications qui ont été faites dans cette période de l'histoire de nos aciéries.

« A la même époque, la Société d'encouragement accorda une médaille d'or à un habile fabricant d'aciers, dont les produits ouvrés jouissaient d'une certaine réputation, et qui semblait offrir toutes les garanties du succès. Cet artiste préparait lui-même, dans une fabrique située près de Paris, des aciers fondus qu'il mettait en œuvre, et le rapport, d'après lequel cette distinction honorifique fut accordée, crut pouvoir affirmer qu'il y avait, dans le procédé nouveau, perfectionnement de tous les travaux antérieurs, et amélioration importante pour la fabrication et le travail de l'acier. Vingt ans plus tard environ, le même inventeur n'en était encore qu'aux essais. Je fus chargé avec plusieurs collègues de constater la valeur d'un procédé à l'aide duquel, moyennant une préparation chimique tenue secrète, l'auteur prétendait convertir directement les plus mauvaises fontes en aciers fondus de qualité supérieure. On nous montra à cette occasion des objets ouvrés dont la qualité nous parut être excellente; mais nous n'avons point encore appris que ces essais aient conduit à un procédé manufacturier.

« Il me semble peu utile de développer davantage l'histoire des tentatives faites en France dans le but de fabriquer, avec des matières exclusivement indigènes, des aciers de qualité supérieure. J'aurais à reproduire invariablement, pour chaque cas, les mêmes circonstances : la réussite des premiers essais ; la ruine des entreprises fondées sur les rappprts officiels et sur les distinctions honorifiques accordées aux inventeurs. Les détails qui précèdent me paraissent suffire pour mettre au besoin le lecteur sur la voie d'études plus approfondies.

« *Causes des mécomptes dus aux essais relatifs à la fabrication de l'acier.* — Après avoir constaté tous les mécomptes dont je n'ai rapporté ici que le moindre nombre, j'ai souvent cherché à m'expliquer pourquoi tant de personnes, au lieu d'employer les moyens assurés de succès fournis par l'expérience anglaise, persistent à suivre, sans nouveaux moyens d'action, la voie ou tant d'autres ont échoué avant eux. Cette persistance ne s'explique pas seulement par l'importance qui s'attache à la fabrication des aciers supérieurs; elle tient surtout à d'autres motifs. Au premier rang de ceux-ci je trouve les indications d'une science erronée, ignorante des faits, qui, en proposant comme facile l'un des problèmes les plus épineux de la métallurgie, jette encore chaque jour dans la voie des expériences beaucoup de personnes qui ne sont point à la hauteur d'une semblable tâche. Je m'explique encore la persévérance imprudente des inventeurs par l'abus qui a été fait depuis un siècle et demi des expériences officielles, des rapports louangeurs et des distinctions honorifiques. On ne peut sans doute qu'applaudir aux sentiments honorables qui ont motivé ces encouragements; tous ceux qui ont été dans le cas de porter un jugement sur la valeur réelle d'une invention, savent combien il est naturel de céder à l'intérêt qu'excite un artiste dévoué à son œuvre et qui, pendant toute sa vie, a lutté contre des difficultés supérieures à ses forces. Il n'en est pas moins vrai toutefois que l'émission prématurée de ces encouragements est chose regrettable. Les éloges officiels ne peuvent prévaloir contre la force des choses : si donc l'invention n'a point d'avenir, ils nuisent à l'inventeur même en prolongeant ses illusions; ils nuisent surtout à l'industrie en appelant plus tard d'autres

personnes dans une voie que l'expérience doit condamner. Ces réflexions ne s'appliquent pas seulement à l'industrie de l'acier, elles m'ont été suggérées également par nombre de rapports officiels relatifs à d'autres branches de la métallurgie. Ces études me conduisent à penser que les institutions scientifiques et industrielles, qui, en jugeant la valeur des nouvelles méthodes de travail, rendent journellement de si grands services à l'industrie, pourraient accroître considérablement, par un moyen très simple, l'utilité de leur intervention. Je proposerais que chaque recueil périodique où s'impriment les rapports relatifs aux inventions récentes, fût complété à l'avenir par un second recueil, dans lequel, à dix ans de distance par exemple, on constaterait l'état récent des inventions précédemment recommandées à la reconnaissance publique. Le premier volume de ce recueil complémentaire, rédigé une première fois et à grands traits, pour les quarante premières années de ce siècle, porterait, j'en suis convaincu, un haut enseignement à la fois pour la science et pour l'industrie.

« *Résumé sur l'histoire des aciéries françaises.* — L'histoire des aciéries françaises se résume en définitive dans les propositions suivantes : jusqu'à ce jour on n'a pu trouver dans le sol du royaume la matière première de la fabrication des aciers fins. Les mécomptes qu'ont éprouvé pendant un siècle et demi toutes les usines qui se sont établies en France, tiennent essentiellement aux opinions erronées propagées par Réaumur et entretenues par des expériences officielles, touchant la propension aciéreuse des fers indigènes. Les succès réels qui ont été récemment obtenus en France, c'est-à-dire les seuls qui puissent un jour se maintenir dans les conditions d'une libre concurrence, sont dus à l'adoption pure et simple des moyens d'action sur lesquels, depuis deux siècles, est fondée la prospérité des aciéries anglaises, savoir : l'élaboration des fers à acier du et particulièrement des meilleures marques de Suède. »

Tel était l'état de la question de la fabrication de l'acier en 1846.

On ne savait encore à quoi attribuer ce fait étrange, que des minerais en tout semblables, mais provenant de points divers, différaient pourtant en ce que les uns donnaient de l'acier, et les autres n'en fournissaient pas. Certains corps nuisibles à la production de l'acier avaient, en effet, pendant fort longtemps échappé à l'analyse. On fit, en France, comme nous l'avons vu, de louables efforts pour arriver à produire avec les minerais de fer extraits de notre sol, les qualités supérieures d'acier dont nous avions grand besoin, et que les Allemands et les Suédois nous vendaient si chers ; mais on ne put vaincre les défauts mystérieux de nos minerais. « Le Play trouva, dit M. J. Garnier, pour expliquer cette inexplicable influence de la matière première, un mot qui fit école, la *propension aciéreuse* : c'était le « *natura horret viduum* », et l'on se contenta de cette pseudo-explication, qui essayait de sauvegarder l'amour-propre de nos savants. D'ailleurs, M. Le Play était décourageant, il avait passé de longues années à étudier la question de l'acier dans toute l'Europe, ses mémoires sur la matière faisaient foi ; or, il apportait pour conclusion que les seuls minerais oxydulés de la Scandinavie avaient la « propension aciéreuse, laquelle est essentiellement « distincte des autres qualités qui caractérisent actuellement les meilleurs fers »

Partant de là, l'honorable ingénieur pensait que toutes les nations civilisées allaient devenir tributaires de la Scandinavie, que ses immenses amas de minerai aciéreux y seraient tranformés en fer grâce aux bois des forêts qui couvrent la majeure partie des territoires ; enfin, ces fers, emportés par les navires sur tous les rivages du globe, se changeraient en aciers dans les divers pays. M. Le Play considérait même comme heureux que ce concours de conditions naturelles pour la fabrication des aciers se rencontrât précisément dans les Etats de Scandinavie, que leur « position même, la modération du gouvernement et des habitants, plaçaient en dehors des luttes qui peuvent agiter le monde. »

« Si nous rappelons ces paroles d'un auteur respectable, c'est bien moins par esprit de critique que pour montrer combien à vingt-cinq ans de distance les choses ont changé. A l'époque dont je parle, l'acier fin était presque un objet de luxe ; il valait jusqu'à 2 fr. le kilogr., quelques années plus tard, des rails en acier, finis, coupés de longueur, percés aux deux bouts et garantis, se sont vendus 25 centimes le kilogr. et aujourd'hui même 15 centimes.

« Ce perfectionnement venait d'ailleurs à point : ne fallait-il pas couvrir les pays civilisés d'un réseau continu, à mailles aussi serrées que possible, de rails de fer ? Les anciennes méthodes, la Scandinavie, avec ses riches mines et ses vastes forêts, n'y eussent jamais suffi, et c'est à peine, si aujourd'hui, cette contrée qui fabrique toujours assez cher, a pu conserver son ancienne et limitée clientèle ; c'est à peine si elle compte dans l'immense fabrication d'acier du monde que, d'après M. Le Play, elle devait éternellement alimenter ! »

Le Play, se laissant guider par les insuccès du siècle passés, alla plus loin, et se prononça hardiment contre l'opinion qu'un contemporain venait d'émettre, à savoir : que les fers des Pyrénées, ainsi que les nouvelles mines de fer de l'Algérie pourraient fournir de l'acier.

Moins de dix ans après la publication du mémoire de Le Play, Bessemer prit son premier brevet.

« Le haut-fourneau, dit sir Lowthian Bell, fournissait à l'ancien maître de forges de la fonte crue, de telle sorte que, dans son bas-foyer coûteux, il avait maintenant à travailler une matière brute contenant 95 pour 0/0 de métal, au lieu d'un minerai qui n'avait pas même moitié de cette richesse. Quand Cort proposa de marcher avec le mode coûteux du traitement de son invention, on rencontra d'abord de nombreuses difficultés par suite de l'action corrosive sur le four due au silicium qui est toujours présent dans la gueuse, en plus ou moins grande quantité. En conséquence, on jugea plus économique de soumettre le métal cru à l'action partielle de l'ancien appareil, dit feu de finerie, afin d'expulser une notable partie de cet élément nuisible. Depuis les premiers essais sur le four de Cort, le finage a été généralement remplacé par l'expédient qui consiste à saturer par l'oxyde de fer, la silice produite par l'oxydation du silicium. C'est à quoi l'on arrive par le puddlage ; aussi n'est-ce plus qu'exceptionnellement qu'une finerie se trouve maintenant dans le matériel d'une forge moderne.

« Ceux qui ont observé de près l'opération de l'affinage auront remarqué que vers la fin, une violente ébulition et un jet de flamme se manifestent, ce qui est

l'indice d'une grande élévation de température. Elle est due en partie à la combustion du charbon, mais surtout à l'oxydation du silicium contenu dans la fonte. Si l'opération est continuée assez longtemps, les quantités de ces deux substances, qui donnent au métal sa fusibilité, sont graduellement réduites ; bien qu'activée par la combustion du coke, la température développée par leur action est insuffisante pour maintenir le métal réduit à l'état fluide, et il devient demi-pâteux. Dans l'ingénieux appareil imaginé par Henry Bessemer, les conditions déterminées par le dégagement de chaleur sont absolument modifiées par l'introduction très rapide d'un grand volume d'air dans le métal fondu.

« La combustion du charbon et du silicium devient si rapide que la température de la masse s'élève à un degré d'intensité suffisant pour maintenir même le fer malléable dans un état de parfaite liquidité ».

Le procédé imaginé par Bessemer consiste en un affinage fournissant, directement et en quelques minutes, de l'acier fondu par grande masse. Il a pour principe unique, l'action que produit directement sur les éléments de la fonte le passage de courants d'air sous forte pression à travers un bain de fonte liquide.

La fonte en fusion est introduite dans un appareil spécial qui a reçu le nom de *convertisseur*, espèce de cornue à col très court formée de plaques de tôle de fer

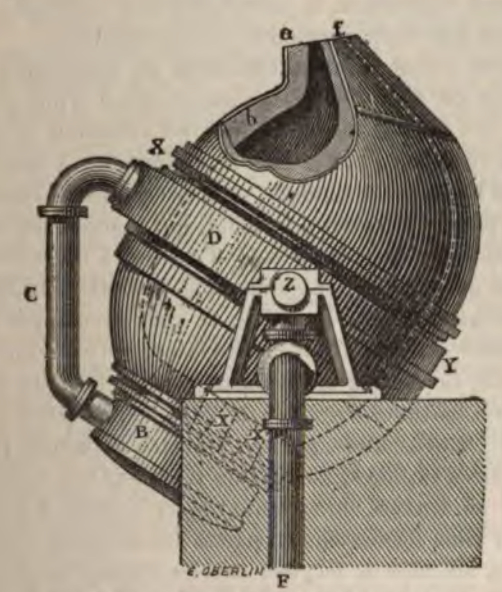


Fig. 71. — Convertisseur de Bessemer.

rivées, garnie intérieurement d'un lut réfractaire, *a.b.c.d.*, dont l'épaisseur est de 15 à 30 centimètres (fig. 71). Le fond de la cornue est occupé par une sorte de bouchon mobile *xx'*, ou boîte à vent, logeant dans son intérieur des tuyères ou canaux en terre réfractaire. La cornue étant mobile, la boîte à vent se meut

avec elle, en sorte qu'on ne peut pas faire arriver directement l'air dans cette boîte. Le conduit porte-vent F doit évidemment déboucher dans une partie de l'appareil qui demeure toujours fixe, et comme il n'y a de fixe que les tourillons, c'est par la partie centrale de l'un d'eux *z* que l'air afflue dans ce compartiment par l'intermédiaire de l'espace annulaire D et du tuyau C. Les tuyères *xx* débouchent verticalement sous le bain de fonte liquide, et pour empêcher la fonte de s'écouler par ces tuyères pendant l'opération, il faut que l'air, lancé par une machine soufflante, ait une pression plus grande que celle de l'atmosphère. Cette pression est, en général, de deux atmosphères.

La capacité totale de l'appareil est ordinairement de 5 à 7 fois le volume de la fonte à traiter ; la partie inférieure de la cornue offre la forme d'un tronc de cône renversé, calculé de manière que le bain de fonte n'ait pas plus de 50 centimètres de hauteur au-dessus des tuyères. Lorsque pour le chargement ou la coulée, on veut, tout en supprimant le vent, empêcher la fonte de traverser les tuyères et de pénétrer dans la boîte à vent, on amène le grand axe de figure de la cornue dans la position horizontale. A cet effet, on renverse l'appareil sur le côté le plus développé de la panse, dont la forme est calculée de manière à pouvoir, dans cette position, contenir toute la masse de fonte, sans que le niveau du liquide puisse s'élever jusqu'à la hauteur qu'occupe alors le débouché des tuyères. Pendant l'opération, la cornue doit être verticale ; le col ou gueule débouche alors sous une hotte surmontée d'une cheminée.

Une heure environ avant le commencement de l'opération, on jette dans la cornue du charbon de bois allumé, qu'on recouvre d'une grande quantité de coke, et on donne le vent faiblement ; l'appareil s'échauffe et finit par atteindre le rouge-blanc. On renverse alors la cornue de manière à faire tomber par la gueule le coke non brûlé et les cendres, puis on la ramène ensuite dans une position horizontale pour y introduire la fonte, qui y arrive en fusion, soit directement du haut-fourneau, soit de la sole d'un four à réverbère. On coule ainsi dans l'appareil une quantité de fonte qui varie de 3.000 à 10.000 kilog.

La fonte s'emmagasine dans la partie la plus développée de la panse de la cornue, sans atteindre encore le fond ; c'est alors qu'on donne le vent, tout en redressant la cornue. Ce dernier mouvement ramène la fonte fondue sur la surface même qui porte les tubes d'arrivée du vent, lequel lancé avec une pression de 1 atmosphère 1/2 à deux atmosphères, traverse le bain de fonte, qu'il brasse et affine d'une manière rapide et énergique. C'est par une centaine d'ouvertures que l'air s'élance au travers de la fonte : le fer s'oxyde d'abord presque seul, puis l'oxyde de fer ainsi formé cède en partie son oxygène au silicium, en sorte qu'il se forme des silicates de fer, des scories d'abord acides, puis de plus en plus basiques ; enfin l'oxyde de fer réagit sur le carbone de la fonte et décarbure cette dernière d'une façon plus ou moins complète. Au bout de 25 minutes environ, l'opération est terminée. Dans la première partie de l'opération, on n'aperçoit que des étincelles brillantes, qui s'échappent de la cornue : c'est la période de combustion du fer et du silicium, dont l'oxydation ne donne naissance à aucun composé gazeux ; mais bientôt, il se dégage une flamme avec dard qui indique la production de l'oxyde de carbone, provenant de la combustion du

carbone de la fonte, puis la flamme pâlit et tombe, quand les dernières parties du carbone ont été éliminées ; il est temps alors d'arrêter l'opération. Le produit final, toujours liquide, est un fer suraffiné ; on ajoute alors, au moyen d'une poche de coulée, une certaine quantité de fonte pure, à l'état fluide, en réglant la proportion suivant la nature de l'acier que l'on veut obtenir. Pour recevoir cette addition de fonte, la cornue est amenée dans la position horizontale. L'oxygène dissous dans le fer suraffiné réagit sur le carbone de la fonte et le transforme en partie en oxyde de carbone qui produit un bouillonnement, suivi de soubresauts, dans toute la masse liquide.

Après quelques secondes, on renverse le convertisseur, et le métal fondu s'écoule en dehors.

Le procédé Bessemer donne des produits de qualité supérieure et d'un prix relativement peu élevé, mais à condition que les fontes employées ne soient ni phosphoreuses, ni sulfureuses, car l'opération marche trop vite et les scories sont trop siliceuses pour que le phosphore et le soufre puissent être éliminés ; en effet, le métal se trouvant à une température élevée en présence de la silice du pisé réfractaire qui recouvre les parois intérieures du convertisseur, les scories sont très riches en silice ; or l'oxydation du phosphore et du soufre ne peut avoir lieu qu'en présence de scories basiques.

« On reconnut bientôt, dit Lowthian Bell, que le moyen proposé par Bessemer pour l'élimination des subsances étrangères, dont la présence constitue seule la différence entre la fonte et le fer malléable, rencontrait des difficultés pratiques, et cela au point de faire craindre un moment d'arrêt de tout progrès, pour cette découverte qui avait apporté déjà de si grands changements dans la fabrication du fer. On démontra trop à la hâte que le minerai ordinaire produit dans la Grande-Bretagne était tout-à-fait impropre au traitement dans le convertisseur Bessemer, et, pendant quelque temps même, on abandonna tout espoir de tirer parti de ceux de ses minerais qui ne contiennent guère cependant que la millième partie de leur poids en phosphore. Enfin, sur les indications de M. R. F. Mushet, on eut recours à l'influence bien connue du manganèse sur la qualité de l'acier, et l'on écarta ainsi tout obstacle à la fabrication, par la nouvelle méthode, d'un métal ne contenant plus que la proportion indiquée de l'élément nuisible en question. Le succès de cette modification de la grande découverte de sir Henry Bessemer fut si complet que tous ceux qui l'ont étudiée seront surpris si par ce moyen ou par d'autres visant le même objet, on n'en vient à rejeter enfin presque toutes les anciennes formules qui renferment tout ce qui est relatif à la fabrication du fer.

« L'excessive chaleur développée dans le convertisseur Bessemer, dépend de l'oxydation ou combustion du silicium et du carbone contenus de prime abord dans la fonte, ce fait limite donc nécessairement l'emploi du procédé à un métal renfermant une quantité suffisante de ces deux éléments, ou de quelque substance capable de les remplacer, et dont la *combustion* permette la fusion de l'acier. Si dans une méthode de production de l'acier, il n'est pas possible, par suite de la nature des matières employés, de dégager une chaleur comparable à celle du convertisseur Bessemer, il faut de toute nécessité recourir au combus-

tible ordinaire. Ainsi, dans les fours à reverbère, tels qu'on les construit généralement, il serait très difficile de maintenir une température constante au degré convenable. Chaque fois qu'une nouvelle provision de charbon y est jetée, la production du carbure d'hydrogène et l'admission d'un grand volume d'air tendent naturellement à refroidir le foyer. Outre cet inconvénient, il y a une perte immense, due à l'arrivée des produits de la combustion à la cheminée, longtemps avant qu'ils n'aient abandonné une partie sensible de leur chaleur; et cependant ils sont refroidis à une température inférieure à celle qui convient pour agir sur les matières en traitement. »

Ces difficultés ont été vaincues dans le fourneau régénérateur de Siemens. Le combustible y est employé sous la forme de gaz, et la chaleur qui pourrait s'échapper est récupérée par l'air et le gaz introduits ; par ce moyen, l'intérieur de l'appareil et son contenu sont élevés à une température capable de maintenir toute quantité d'acier ou même de fer doux dans un état de fusion parfaite.

Dans la méthode Siemens-Martin, la fonte est affinée au moyen d'oxyde de fer ou de minerais de fer. Le principe de cette méthode avait déjà été indiqué, en 1722, par Réaumur; mais son application, d'abord tentée au creuset, n'avait pas donné de résultats satisfaisants, et ce n'est que depuis que MM. E. et P. Martin, de Sireuil, eurent l'idée d'employer des fours à reverbère, que ce principe est devenu fertile en résultats, grâce surtout à l'emploi des régénérateurs Siémens.

Le four chauffé au blanc par les gaz des générateurs reçoit d'abord un certain poids de fonte à affiner ; lorsque la fonte est liquéfiée et le bain très chaud, on y ajoute du fer doux, préalablement chauffé au rouge clair, par charges de 100 à 200 kilogr., composées de paquets de lopins du poids de 10 à 20 kil. Ces additions se font toutes les demi-heures et sont suivies d'un brassage rapide, dès que le fer est dissous par la fonte. Les scories qui se forment à la surface du bain s'appauvrissent sous les influences du carbone de la fonte, des gaz réducteurs du four et de la silice provenant de la sole. Dans cet état, elles ne peuvent plus agir comme agent oxydant sur le bain de fonte, et, par conséquent, éliminer le soufre ou le phosphore ; aussi faut-il les enrichir par des oxydes de fer. Lorsque la nature du grain ou le degré de dureté et de malléabilité des essais indique que l'affinage est terminé, on ajoute au métal de la fonte pure chauffée au rouge, on brasse et on reprend un essai, qui par son aspect, indique la proportion de fonte à ajouter encore ; on fait ainsi deux ou trois additions de fonte jusqu'à ce qu'on ait obtenu le degré voulu de carburation, puis on procède à la coulée. L'opération dure de 7 à 8 heures. On peut, à l'aide de ce procédé, affiner toutes les fontes que l'on traite dans l'appareil Bessemer; mais lorsque l'on veut avoir des produits supérieurs, il faut employer des fontes manganésifères grises ou blanches miroitantes.

Parmi les modifications apportées au four Siemens, il faut citer le four rotatif de Pernot, qui permet de remplacer le puddlage à la main par un puddlage mécanique.

Avant de terminer, signalons un procédé de déphosphoration des fontes, imaginé par MM. Thomas et Gilchrist, lequel permet d'obtenir de l'acier avec les fontes phosphoreuses.

rüner avait fait remarquer que si l'élimination du phosphore contenu dans fontes n'avait pas lieu au convertisseur Bessemer ou au four à reverbère, provenait de ce que ces appareils sont pourvus d'un revêtement siliceux, et vait annoncé que lorsqu'on pourrait les munir d'un revêtement basique, ce ps nuisible serait expulsé. MM. Thomas et Gilchrist suivirent la voie indi-e par le savant métallurgiste français, et arrivèrent à la déphosphoration la fonte au convertisseur Bessemer, en garnissant intérieurement cet appa- avec un ciment de chaux magnésienne, aggloméré avec du goudron de anhydre.

)n peut aussi obtenir, et plus facilement, la déphosphoration au four Martin, constituant la sole avec un pisé de chaux magnésienne de même nature que ui employé pour les convertisseurs.

Constitution de la fonte et de l'acier. — Théorie du haut-fourneau. — La nature imique de l'acier n'a été connue que vers la fin du XVIII[e] siècle. Il est inté-ssant à ce sujet, de rappeler les différentes opinions qu'on s'est formées suc-ssivement pour expliquer la conversion du fer en acier.

Suivant Aristote « le fer forgé, travaillé même, peut se liquéfier de nouveau, de nouveau se durcir ; c'est par la réitération de ce procédé qu'on le conduit l'état d'acier. Les scories du fer se précipitant dans la fusion, elles restent 1 fond des fourneaux, et les fers qui en sont débarrassés de cette manière, pren-ent le nom d'acier. Il ne faut pas pousser trop loin cet affinage, parce que la atière qu'on traite ainsi se détruit, et perd considérablement de son poids; ais il n'en est pas moins vrai que moins il reste d'impuretés, plus l'acier est arfait ».

D'après Pline, l'acier doit ses propriétés particulières à l'eau dans laquelle on plonge afin de le refroidir. On croit que le nom de *chalybs*, donné par les Ro-ains à l'acier, était originairement celui d'une rivière d'Espagne qui avait la éputation de donner la meilleure trempe à l'acier.

Beccher, dans sa *Physique souterraine*, dit que le feu, en se fixant dans le fer, st l'unique agent de sa conversion en acier.

Réaumur estime que le feu seul ne convertit pas le fer en acier; qu'il n'y par-ient qu'en y introduisant des parties salines ou sulfureuses.

Stahl dit que le fer cémenté en vaisseaux clos avec les charbons de bois, les s, les cornes. les poils, acquiert du phlogistique et se change en acier. Cette pinion fut adoptée par Henckel, Neumann, Cramer, Gellert, Buquet, Rin-nan, etc.

Dans la dernière édition de son *Dictionnaire de chimie*, Macquer donne omme une vérité certaine que l'acier n'est que du fer contenant moins de arties hétérogènes, et une plus grande quantité du principe inflammable phlogistique).

Ce fut Bergman qui, par son *analyse du fer* publiée en 1781, mit, le premier, ur la voie de la véritable explication de la nature de l'acier. En dissolvant 100 arties de fer fondu (fonte) dans l'acide sulfurique étendu, il obtint 1305 me-ures de gaz hydrogène; 100 parties d'acier en produisirent 1491, et 100 par-es de fer forgé 1554. Il obtint aussi de 100 parties de fer fondu 2,2 ou $^1/_{45}$ de

plombagine ; de 100 parties d'acier, 0,5 ou $^{1}/_{200}$. et de 100 parties de fer forgé 0.11 ou un $^{1}/_{900}$. Il conclut de ces expériences que le fer fondu était celui qui contenait le moins de phlogistique ; que la proportion de celui-ci était plus grande dans l'acier, et que c'était dans le fer forgé qu'il en existait le plus ; car le gaz hydrogène était alors considéré comme une indication de la présence du phlogistique dans le métal. Il crut pouvoir également conclure de cette analyse que le fer fondu et l'acier différaient du fer pur par la plombagine qu'ils contenaient. Grignon attaqua l'opinion de Bergman, et s'efforça de prouver que la plombagine ne faisait pas partie essentielle du fer fondu ni de l'acier ; qu'elle ne s'y trouvait qu'accidentellement. Après avoir examiné les objections de Grignon, Bergman écrivit à Guyton de Morveau, le 18 novembre 1783 : « Je reconnaîtrai que je me suis trompé si M. Grignon m'envoie un seul morceau de fer fondu ou d'acier qui ne contienne point de plombagine ; et je vous prie, mon cher ami, de tâcher vous-même d'en trouver et de m'en faire part ; car si j'ai tort, je désire être détrompé le plus tôt possible. »

Les expériences de Bergman furent reprises et menées plus loin par Vandermonde.

Monge et Berthollet publièrent, dans les Mémoires de l'Académie pour 1786, une dissertation sur ce sujet. Il résulta de leurs expériences, ainsi que de celles postérieurement faites par Clouët, Vauquelin et Morveau, que le fer forgé parfaitement pur ne contient rien autre chose que du fer, tandis que l'acier est du fer combiné à une petite quantité de carbone, qui, d'après Vauquelin, est de 0,007.

Morveau, en 1799, prépara de l'acier en combinant directement le fer avec du diamant, afin de prouver que l'acier est bien une combinaison de fer avec le carbone.

« Je n'ai pas hésité, dit-il, à destiner à cette expérience un des diamants du cabinet de l'Ecole polytechnique, suivant l'autorisation que j'avais reçue du conseil, persuadé que s'il disparaissait dans cette opération, par la seule exposition à une haute température, en contact avec le fer, sans accession de l'air, ni d'aucun autre oxydant, le fait acquis ne laisserait aucun regret de l'avoir sacrifié, sa forme, sa couleur et l'irrégularité de sa cristallisation lui donnant d'ailleurs peu de valeur, même pour l'instruction.

« Le citoyen Clouët avait préparé lui-même un petit creuset de fer doux, forgé exprès avec des têtes de clous choisis. Sa forme était un solide à huit pans. Il fermait par un bouchon de même fer, bien ajusté.

« Ce creuset devait être placé dans un creuset de Hesse, garni de son couvercle bien luté. Voilà tout l'appareil de cette expérience ; je ne puis mieux en faire connaître le résultat que par la lecture du procès-verbal qui en a été rédigé par les citoyens Clouet, Welter et Hachette :

« Le diamant employé pesait 907 milligrammes. Comme il n'occupait pas
« toute la capacité du creuset, on acheva de le remplir avec de la limaille du
« même fer que celui dont il était formé. Le creuset fut fermé avec son bou-
« chon de fer, que l'on fit entrer avec force, pour qu'il restât le moins d'air
« possible dans l'intérieur.

Le creuset et le bouchon pesaient ensemble . .	55 gr., 8
La limaille qui recouvrait le diamant pesait. . .	2, 0
Poids total du fer environnant le diamant . . .	57, 8

« Après avoir fait partir l'excédant du bouchon, le creuset fut placé seul et « sans addition d'aucune matière environnante, dans un très petit creuset de « Hesse, et celui-ci dans un second creuset de même terre ; mais l'intervalle en- « tre les deux creusets fut rempli de sable siliceux, exempt de toutes parties « ferrugineuses. Enfin le plus grand creuset fut luté avec de la terre provenant « de creusets pilés et d'argile crue, et le tout fut exposé environ une heure au « feu de la forge à trois vents.

« Tout étant refroidi, on a trouvé dans le creuset de Hesse intérieur, le creu- « set de fer converti en un culot d'acier fondu. Il ne formait avec le bouchon et « la limaille qu'une seule masse arrondie et bien terminée, à quelques petits « globules près, qui en étaient détachés, et dont le poids n'était que de 884 mil- « ligrammes.

Le culot d'acier fondu pesait.	55 gr., 500
Les globules détachés	0, 884
Poids total de l'acier obtenu	56, 384

« Le fer et le diamant pesaient avant l'opération 58 gr., 707, d'où il suit qu'il « y a eu une perte de fer d'environ 2 gr., 423. Ce fer, avait donné au creuset « de Hesse la couleur de la plombagine. »

Pendant longtemps les chimistes et les métallurgistes n'ont eu que des idées erronées sur la nature de la fonte et sur les causes de ses différences avec le fer. Les uns croyaient que sa fusibilité, sa nature cassante, sa dureté, son tissu grenu dépendaient de la présence d'une quantité plus ou moins grande de scories qui restaient unies au fer. Les autres pensaient, avec Brandt, que ses différentes propriétés étaient dues à de l'arsenic allié au fer ; d'autres, enfin, que c'était, non de l'arsenic, mais du zinc ou du manganèse qui était en combinaison avec le fer. Mais comme aucune expérience positive n'avait prouvé la généralité de la présence d'aucun de ces trois métaux, ou leur constance dans les diverses espèces de fonte, quelques chimistes regardaient la fonte comme du fer impur, non encore parfaitement réduit, contenant une petite quantité d'oxyde mélangée à la masse. Bergman attribuait les propriétés de la fonte à la présence d'un métal particulier, auquel il avait donné le nom de *sydérite*, qu'on reconnut bientôt comme n'étant qu'une combinaison de phosphore et de fer, qui existe dans un grand nombre de fontes. Mais il suffisait de rencontrer quelques fontes qui ne continssent pas de phosphure de fer, pour cesser d'attribuer à cette combinaison la cause générale des propriétés particulières de la fonte. Bergman trouva, comme nous l'avons dit un peu plus haut, que la fonte attaquée par l'acide sulfurique laissait un résidu de plombagine. Enfin, un peu plus tard, Vandermonde, Monge et Berthollet prouvèrent que la fonte diffère du fer par la présence constante dans celle-ci d'une certaine quantité de carbone, plus grande que celle qui est nécessaire pour former l'acier.

C'est grâce aux travaux d'Ebelmen entrepris en 1842, que la théorie du

haut-fourneau est connue ; elle fut complétée plus tard par Bunsen et Playfair.

En examinant un haut-fourneau en activité, on voit que d'un côté on introduit par le gueulard des couches alternatives de minerai et de combustible, et que de l'autre, on introduit par les tuyères une quantité d'air considérable. On a donc à considérer deux colonnes de nature différente : l'une, qui est une colonne solide et descendante, l'autre, gazeuse et ascendante.

Ebelmen pensa que si on pouvait analyser les gaz des hauts fourneaux, en les prenant à diverses hauteurs, il serait possible d'arriver à des résultats importants; c'est ce qu'il mit à exécution.

Les premières expériences de ce chimiste furent faites sur les gaz d'un haut-fourneau fonctionnant au bois.

Il trouva les gaz du gueulard composés de :

Acide carbonique	12,88.
Oxyde de carbone	23,51.
Hydrogène	5,82.
Azote	57,79.

La quantité de vapeur d'eau contenue dans ces gaz varia de 9 à 4 % en volume, suivant que les gaz étaient puisés lorsque la charge du fourneau s'élevait au niveau du gueulard ou lorsqu'elle se trouvait au-dessous. De 1^m,33 à 2^m,67 au-dessous du gueulard, la quantité de vapeur d'eau diminua rapidement pendant que les proportions des autres gaz restaient les mêmes.

A une distance de 2^m,67 à 5^m,67 l'eau disparaissait complètement, et la proportion d'acide carbonique ainsi que celles de l'hydrogène diminuaient, tandis que celle de l'oxyde de carbone augmentait.

Au bas de la cuve, les gaz étaient composés de :

Oxyde de carbone	35,01.
Hydrogène	1,92.
Azote	63,07.

L'acide carbonique disparaît donc complètement dans cette partie du haut-fourneau, et est transformé en oxyde de carbone.

Les gaz pris au bas des étalages sont formés de :

Acide carbonique	0,31.
Oxyde de carbone	41,59.
Hydrogène	1,42.
Azote	56,68.

et au niveau de la tympe :

Oxyde de carbone	51,35.
Hydrogène	1,25.
Azote	47,40.

A l'aide de ces quatre analyses, on voit les modifications qu'éprouve la colonne gazeuse en traversant les couches de minerai et de combustible, et que si l'air, introduit par les tuyères, brûle le carbone pour se transformer en acide carbonique, il est immédiatement réduit en oxyde de carbone.

L'hydrogène que l'on rencontre jusqu'à la cuve est produit par la vapeur d'eau i est transformée par le charbon en hydrogène et en oxyde de carbone. A me-re que la colonne gazeuse s'élève, la proportion d'oxyde de carbone diminue 51 °/₀ à 23 °/₀, tandis que la proportion d'acide carbonique augmente, ce i est dû à l'action de l'oxyde de carbone sur le protoxyde de fer, d'où il ré-lte du fer métallique et de l'acide carbonique.

On peut donc déduire des expériences d'Ebelmen que :

1° Dans la cuve d'un haut-fourneau, le minerai et la castine perdent leur hu-dité et leur acide carbonique : le combustible dégage aussi de la vapeur d'eau des produits empyreumatiques.

C'est également dans la cuve que l'oxyde de carbone réduit le protoxyde de r, toutefois la réduction s'opère avec lenteur dans la partie voisine du gueulard. minerai ne perd que les $^{28}/_{33}$ de son oxygène dans cette partie du fourneau, s $^{5}/_{33}$ restants sont éliminées depuis les étalages jusqu'à la tuyère, grâce à l'ac-on directe du carbone.

2° L'oxyde de fer qui a perdu, par l'action de l'oxyde de carbone, une grande artie de son oxygène, est réduit complètement par le carbone dans la partie su-érieure des étalages ; le fer se carbure au bas des étalages et se liquéfie, ainsi ue le laitier, à 30 centimètres au-dessus des tuyères.

Arrivée au bas des étalages, là où règne une température beaucoup plus éle-ée, la chaux se combine avec la gangue du minerai et avec les cendres du com-ustible brûlé, et forme les silicates multiples qui fondent plus bas et constituent e laitier. Le fer métallique, se trouvant à une haute température au contact du harbon, et dans une atmosphère peu oxydante, se combine avec une certaine quantité de carbone, et passe à l'état de fonte. Une petite quantité d'acide silici-que se réduit également, au contact du charbon et du fer, si la température est très élevée, et le silicium, mis en liberté, se combine avec le métal. Les matières ainsi préparées pénètrent dans l'ouvrage, avec ce qui reste de combustible ; là la combustion est très active, la fonte et les silicates acquièrent une liquidité parfaite et tombent sous forme de gouttes dans le creuset. Mais l'air étant très oxydant, dans l'ouvrage, il faut que les matières y descendent assez vite, sans quoi une quantité notable de fer s'oxyderait et se combinerait avec le laitier. Il est donc nécessaire que l'ouvrage soit très rétréci afin que les matières n'y séjour-nent pas longtemps. La fonte et le laitier arrivent pêle-mêle dans le creuset et se séparent suivant l'ordre de densité : la fonte occupe la partie inférieure et les lai-tiers surnagent à sa surface. Lorsque la couche de laitier atteint le niveau su-périeur de la dame, il s'écoule par dessus. Le volume du laitier est au moins de cinq à six fois celui de la fonte, et ce n'est qu'au bout de 12 à 14 heures que le creuset est presque rempli de fonte ; il est essentiel du reste de maintenir une couche de laitier au-dessus de la fonte pour empêcher celle-ci d'être oxydée par le vent des tuyères : c'est alors que l'on procède à la coulée.

3° L'hydrogène, qui provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon et de la distillation des combustibles hydrogénés, reste sans action sur l'oxyde de fer.

4° Les métallurgistes admettent tous que la zone de fusion est limitée à 0m,30

au-dessus de la tuyère. A cette hauteur, la transformation de l'oxyde de carbone est complète. Cette réaction donne lieu à une absorption considérable de chaleur latente, et par suite à un abaissement de température.

Lorsque le fourneau est alimenté par du coke, les gaz pris à $0^m,24$ au-dessus de la tuyère contiennent des traces d'acide sulfhydrique ; en outre, les différentes régions du fourneau sont à une température plus élevée que les régions correspondantes d'un haut-fourneau chauffé au bois.

La colonne gazeuse ascendante éprouve les mêmes modifications, mais comme le coke résiste plus longtemps à l'oxygène que le charbon de bois et qu'il décompose plus lentement l'acide carbonique en oxyde de carbone, les changements de composition de la colonne gazeuse sont moins rapides, et l'on trouve de l'acide carbonique dans le voisinage de la tuyère, ce qui n'arrive pas avec les fourneaux chauffés au bois. Ces observations expliquent la nécessité où l'on se trouve d'augmenter la hauteur des fourneaux à coke. Voici la composition des gaz puisés à différentes hauteurs dans les fourneaux à coke :

	Près de la tuyère	$0^m,67$ au-dessus	ventre	demi-cuve	gueulard
Acide carbonique	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47

Bunsen et Playfair ont trouvé que les hauts-fourneaux à houille produisaient de l'ammoniaque en quantité telle, qu'on peut découvrir la présence de ce corps à l'aide de l'odorat. En faisant passer les gaz du gueulard, avant de s'en servir comme combustible, dans un condensateur renfermant de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir ainsi une solution de sel ammoniac, qui évaporée, au moyen des gaz du gueulard, fournit, sans augmenter la dépense, une certaine quantité de ce sel. Ainsi en Angleterre, dans le haut-fourneau d'Alfreton, on a pu produire jusqu'à 122 kilog. de ce sel par jour.

Les gaz dégagés par ces fourneaux contiennent aussi du cyanogène en assez grande quantité pour qu'on ait pu fabriquer, dans la même usine, 112 kilog. de cyanure de potassium par jour.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU FER

Sulfure de fer.—Un mélange de fer et de soufre en poudre, humecté d'eau, donne naissance à du sulfure de fer, avec dégagement de chaleur. Si on enfouit dans la terre un pareil mélange, la chaleur qui se produit est assez considérable pour volatiliser une partie de l'eau ; la vapeur, en s'échappant, projette le sable de tous côtés. Cette expérience célèbre est connue sous le nom de *Volcan de Lemery*. « On fait, dit Lemery, un mélange de parties égales de limailles de fer et de soufre pulvérisé ; on réduit le mélange en pâte avec de l'eau, et on le laisse en digestion sans feu pendant deux ou trois heures. Il s'y fait une fermentation et un gonflement avec chaleur considérable ; cette fermentation fend la pâte en

plusieurs endroits et y fait des crevasses par où il sort des vapeurs qui sont simplement chaudes, quand la matière n'est qu'en une médiocre quantité ; mais qui s'enflamment lorsque la matière d'où elles sont poussées fait une masse considérable comme de trente ou de quarante livres.

« La fermentation accompagnée de chaleur, et même de feu, qui arrive dans cette opération, procède de la pénétration et du frottement violent que les points acides de soufre font contre les parties de fer.

« Cette expérience seule me paraît très capable d'expliquer de quelle manière se font dans les entrailles de la terre les fermentations, les remuements et les embrasements, comme il arrive au mont Vésuve, au mont Etna, et en plusieurs autres lieux ; car il s'y trouve du fer et du soufre qui s'unissent et se pénètrent l'un l'autre, il doit s'en suivre une violente fermentation qui produira du feu, comme dans notre opération. Or, il est aisé de prouver que dans les montagnes dont j'ai parlé il y a du soufre et du fer ; car après que les flammes sont finies, on trouve beaucoup de soufre sur la superficie de la terre, et l'on trouve dans les crevasses où le feu a passé, des matières semblables à celles qui se séparent du fer dans les forges....

« J'ai mis en été cinquante livres du même mélange dans un grand pot, j'ai placé le pot dans un creux que j'avais fait faire en terre à la campagne, je l'ai couvert d'un linge et ensuite de terre à la hauteur d'environ un pied, j'ai aperçu huit ou neuf heures après que la terre se gonflait, s'échauffait et se crevassait, puis il en est sorti des vapeurs soufreuses et chaudes, et ensuite quelques flammes qui ont élargi les ouvertures, et qui ont répandu autour du lieu une poudre jaune et noire ; la terre a demeuré longtemps chaude, je l'ai levée après qu'elle a été refroidie, je n'ai trouvé dans le pot qu'une poudre noire et pesante : c'est la limaille de fer dépouillée d'une partie de son soufre... »

Sulfate de fer. — Le sulfate de fer était connu des anciens, qui le désignaient sous le nom d'*alumen*. Lorsqu'on verse, dit Pline, du suc de grenade sur ce sel, il se colore en noir. Il provenait de l'efflorescence de certaines roches spéciales, et se rencontrait en différents points de la Grèce, de l'Italie, de l'Egypte, de l'Afrique, etc.

C'était probablement un sulfate de fer mélangé de sulfate d'alumine.

A l'époque de Paracelse, on n'établissait encore aucune différence entre le vitriol de fer et le vitriol de cuivre ; il était, en effet, difficile de faire cette distinction à cause de l'isomorphisme de ces deux sels.

Geoffroy, en 1728, a établi la composition du vitriol vert. « J'ai fait, dit-il, dissoudre quatre onces de couperose verte dans une quantité d'eau chaude suffisante. J'ai versé dessus peu à peu de la liqueur de sel de tartre (carbonate de potasse), qui a légèrement fermenté avec l'acide vitriolique. Il s'est formé un *coagulum* qui s'est déposé insensiblement au fond du vaisseau, lorsque le sel de tartre, par son alcali, a eu absorbé tout l'acide : la liqueur a perdu son goût vitriolique à mesure qu'elle s'est éclaircie, et que la déposition du fer s'est faite. J'ai filtré la liqueur pour recueillir le précipité qui a été lavé dans plusieurs eaux afin d'emporter les sels. Cette poudre séchée, qui pesait une once trois gros, était légère, brune et très fine. Quelques chimistes lui ont donné le nom de *soufre nar-*

cotique du vitriol ; mais ce n'est que le fer (oxyde de fer), qui servait de base au vitriol, et qui s'en est séparé, lorsque l'acide vitriolique a quitté le métal pour se joindre au sel alcali fixe (potasse) qui lui a été donné en une proportion assez convenable pour qu'il abandonnât tout le fer qu'il tenait. J'ai fait évaporer ensuite la liqueur claire que j'avais filtrée : elle a formé, en se cristallisant, un sel transparent, figuré en prismes à six faces, terminées par deux pyramides de même nombre de côtés. Ce sel est donc un composé de sel alcali fixe chargé de l'acide du vitriol totalement dépouillé de son fer.

« Ce nouveau sel est un très bon tartre vitriolé (sulfate de potasse), et aussi parfait que celui qu'on peut faire en soûlant le sel de tartre d'esprit de vitriol. »

Depuis longtemps déjà on préparait le vitriol vert au moyen des pyrites, sans connaître la théorie de cette opération, lorsque Lavoisier, en 1777, publia son *Mémoire sur la vitriolisation des pyrites martiales*.

« Si, dit Lavoisier, on distille des pyrites dans une cornue de grès, à un degré de chaleur capable de les faire rougir, on en tire une quantité considérable de soufre, qui se sublime dans le col de la cornue.

« Si, au contraire, ces mêmes pyrites demeurent exposées dans un air humide et chaud, elles se gercent à leur surface, se fendent, se divisent et se couvrent d'effervescences vitrioliques ; enfin, si après avoir été exposées un temps suffisant à l'air, y avoir été divisées et réduites en poudre, on les lessive, on en retire une grande quantité de vitriol martial, tandis que, par distillation, on n'en tire plus un atome de soufre.

« Le concours de l'air est indispensablement nécessaire à la vitriolisation des pyrites, et on les conserve dans leur état primitif, de quelque manière qu'on les défende de son contact ; une simple couche d'huile suffit pour les préserver, et il est démontré, par exemple, qu'on les conserve sans altération sous l'eau.

« Puisque les pyrites, avant l'efflorescence, sont composées de soufre et de fer, et qu'après l'efflorescence elles sont composées d'acide vitriolique et de fer, il est évident que le soufre s'est converti en acide vitriolique par l'effet de la vitriolisation.

« Mais, comme je l'ai annoncé dans un mémoire sur la combustion du soufre et du phosphore, et comme je crois l'avoir prouvé, l'acide vitriolique n'est autre chose que la combinaison du soufre avec l'air éminemment respirable, jusqu'à parfaite saturation ; autrement dit, le soufre est de l'acide vitriolique, moins de l'air éminemment respirable, et l'acide vitriolique, au contraire, est du soufre, plus de l'air éminemment respirable. Donc le soufre des pyrites ne peut s'invertir en acide vitriolique, sans absorber de l'air éminemment respirable.

« La nécessité du concours de l'air pour la vitriolisation des pyrites était déjà une présomption fort en faveur de cette opinion ; mais il était possible de la confirmer par des expériences, et il ne faut jamais, en chimie, conclure par raisonnement ce qu'on peut vérifier par des faits : j'ai donc opéré comme il suit :

« J'ai tenu dans un endroit modérément chaud des pyrites martiales, jusqu'au moment où elles ont commencé à donner des signes d'efflorescence ; alors je les ai enfermées sous une cloche de verre remplie d'air commun et qui était plongée

ans de l'eau. Les progrès de la vitriolisation ont continué, d'abord presque ussi rapidement que si la pyrite eût été exposée à l'air ; ensuite il se sont ralentis peu à peu, et, au bout de dix-huit à vingt jours, la vitriolisation a été entièrement suspendue ; pendant tout ce temps, l'eau n'a pas cessé de remonter ous la cloche, en proportion de la rapidité de la vitriolisation ; c'est-à-dire que l'eau a remonté rapidement les premiers jours, plus lentement ensuite, après quoi elle est devenue stationnaire au bout de dix-huit à vingt jours.

« L'air dans lequel la pyrite avait été ainsi renfermée éteignait les lumières, mais il ne précipitait pas l'eau de chaux et n'était pas susceptible de se combiner avec les alcalis ; il était précisément dans l'état de ce que j'ai nommé dans de précédents mémoires *mofette atmosphérique*, c'est-à-dire que c'était de l'air atmosphérique, auquel il manquait environ un cinquième d'air éminemment respirable ; d'où il suit que la pyrite, en se vitriolisant, avait absorbé la portion d'air éminemment respirable qui était contenue sous la cloche : donc le passage du soufre des pyrites à l'état d'acide vitriolique suit la loi commune ; il ne peut s'opérer qu'autant qu'une portion d'air éminemment respirable s'unit au soufre et le convertit en acide vitriolique.

« Les progrès de la vitriolisation des pyrites sont infiniment plus rapides quand on opère dans l'air éminemment respirable pur ; mais, comme je n'ai pas suivi cette dernière expérience avec assez d'attention, je ne puis en donner les détails à l'Académie.

« Pour résumer en peu de mots, les pyrites sont un combiné de soufre et de fer ; l'acte de la vitriolisation n'est autre chose qu'une addition d'air éminemment respirable à cette combinaison, addition qui convertit le soufre en acide vitriolique : or, cet acide se trouvant en contact avec le fer dans un grand état de division, ne peut manquer de l'attaquer et de le dissoudre à mesure qu'il est formé, et il en résulte du vitriol de mars. »

Bleu de Prusse. — D'après Stahl, la découverte du bleu de Prusse est due au hasard. Un chimiste de Berlin, nommé Diesbach, voulant précipiter une décoction de laque de cochenille, prit de la potasse chez Dippel, fabricant de produits chimiques, lequel avait trouvé l'huile animale particulière qui porte son nom ; comme il y avait du vitriol de mars (sulfate de fer) dans la décoction de laque, la liqueur donna immédiatement un précipité d'un beau bleu, au lieu d'un précipité rouge. Très étonné de ce résultat, Diesbach fit part de ce phénomène à Dippel, qui se rappela alors que la potasse qu'il venait de lui fournir avait été calcinée avec du sang, et avait servi à la préparation de son huile animale. Cette découverte fut annoncée en 1710 dans les Mémoires de l'Académie de Berlin, mais sans aucune description du procédé, que les inventeurs se réservèrent sans doute pour tirer plus d'avantages de la fabrication de ce nouveau bleu. La préparation de cette couleur, qui, sous le nom de *bleu de Prusse*, de *bleu de Berlin*, était devenu un objet lucratif de commerce, demeura secrète jusqu'en 1724, époque à laquelle Woodward publia, dans les *Transactions philosophiques*, un procédé qui lui avait été envoyé d'Allemagne par un de ses amis. La méthode indiquée par Woodward consiste à préparer extemporainement un alcali (carbonate de potasse) en faisant détoner un mélange de quatre onces de nitre et de quatre onces

d'alcali du tartre, à ajouter au résidu quatre onces de sang de bœuf bien desséché, à calciner le tout à un feu modéré jusqu'à ce que le sang soit absolument réduit en charbon, et à augmenter le feu vers la fin jusqu'à faire rougir médiocrement le creuset. On jette ensuite la matière toute rouge dans l'eau et on la fait bouillir pendant une demie-heure ; après avoir décanté cette première eau, on en jette de nouvelle sur le résidu charbonneux que l'on fait de même bouillir ; on répète ces opérations jusqu'à ce que la dernière eau soit insipide; on réunit alors toutes les liqueurs et on les rapprooche par l'évaporation. D'un autre côté, on prépare une dissolution de deux onces de vitriol vert (sulfate de vert) et de huit onces d'alun dans deux pintes d'eau bouillante ; on mêle cette dissolution toute chaude avec la lessive alcaline que l'on a fait chauffer ; il y a une grande effervescence, les liqueurs se troublent, prennent une couleur verte, tirant plus ou moins sur le bleu, et il se forme un précipité bleu. Il ne reste plus qu'à aviver cette couleur ; à cet effet, on verse sur le précipité,recueilli sur un filtre,de l'acide muriatique, et on mêle avec soin ; on en ajoute jusqu'à ce que l'intensité du bleu n'augmente plus par une nouvelle addition d'acide. On lave ensuite à l'eau, jusqu'à ce que l'eau qui passe soit insipide, puis on fait sécher doucement.

C'est à l'emploi du sang, dans ce mode de préparation, qu'est due l'expression de *lessive de sang*, qui servit pendant longtemps à désigner toute dissolution utilisée pour produire le précipité de bleu de Prusse.

La même année que Woodward publia ce procédé, Brown entreprit une série d'expériences pour en déterminer les conditions ; il découvrit que la chair de bœuf pouvait être substituée au sang, dans la préparation de l'alcali ; il pensait que le bleu de Prusse était la partie bitumineuse (phlogistique) du fer, développée par la lessive du sang de bœuf, et transportée sur la terre de l'alun. Geoffroy (1725) pour se rendre compte de la formation du bleu de Prusse, supposa que le sang ou toute autre matière animale communiquait à l'alcali le phlogistique nécessaire pour révivifier le fer du vitriol vert ; de là le nom d'*alcali phlogistique* donné primitivement au cyanure de potassium. Il trouva que la laine, la corne de cerf, etc., pouvaient remplacer le sang de bœuf.

Macquer, en 1752, commença une série de recherches sur le bleu de Prusse.

« J'ai observé d'abord, dit-il en rendant compte dans son *Dictionnaire de chimie* du mémoire qu'il avait présenté à l'Académie des sciences, que les sels alcalis bien purs séparent, suivant les règles générales des affinités, le fer, comme toutes les autres substances métalliques, d'avec les acides ; que le fer précipité par de tels alcalis n'a qu'une couleur plus ou moins jaunâtre, et qu'il est dissoluble par les acides.

« Si, au contraire, on fait cette précipitation du fer par le moyen d'un sel alcali qui ait été calciné avec une matière inflammable, alors on a un précipité dont la couleur approche d'autant plus du vert ou du bleu, que cel alcali a plus retenu de la matière inflammable.

« Si l'on verse un acide sur ce précipité vert, l'expérience a démontré que cet acide en dissout une partie, et ne touche point à l'autre ; ce qui prouve que le précipité vert en question n'est point homogène, mais qu'il est un assemblage

e deux sortes de précipités, dont l'un est dissoluble par l'acide et l'autre ne 'est point.

« Comme le précipité qui résiste à l'action de l'acide paraît très bleu, lorsqu'il st séparé d'avec celui que l'acide a dissous, et que le vert, couleur du précipité nélangé, est un assemblage du jaune et du bleu, j'en ai conclu que la partie qui st dissoute par l'acide est jaune, et par conséquent que cette portion du préci-pité vert est en tout semblable au fer que les alcalis purs séparent d'avec les acides.

« A l'égard de la partie bleue, comme elle résiste non seulement à l'action des acides, mais même à celle de l'aimant, on pourrait la méconnaître pour du fer, si une légère calcination, en même temps qu'elle lui enlève sa couleur bleue, ne la rendait très facilement et absolument semblable à tout autre fer.

« Ces faits prouvent que le bleu de Prusse n'est autre chose que du fer uni à quelque matière qui lui donne, avec la couleur bleue, la propriété de résister à l'action des acides et à celle de l'aimant...

« Ces faits paraissent démontrer que le bleu de Prusse n'est autre chose que du fer, qui devient bleu en se chargeant d'une matière que l'alcali est capable de lui transmettre ou de lui enlever, suivant les circonstances ; c'est-à-dire que, lorsque l'alcali est imprégné de cette matière, et qu'on lui présente du fer uni avec un acide, alors il se combine avec l'acide qui tient le fer dissous, et précipite le fer auquel il transmet en même temps la matière qui transforme ce métal en bleu de Prusse ; mais si au contraire on présente du bleu de Prusse à de l'alcali pur, alors cet alcali dissout entièrement la matière colorante du bleu de Prusse, l'enlève au fer et le réduit à sa condition de simple fer ou de terre ferrugineuse ».

En 1772, Guyton-Morveau présenta une nouvelle théorie ; suivant lui, l'alcali phlogistiqué serait combiné avec un acide particulier, qui jouerait le principal rôle dans la formation du bleu de Prusse. D'après Sage, cet acide était l'acide phosphorique. Lavoisier refuta cette théorie, en faisant remarquer que, si cette supposition était vraie, le sel formé par l'acide phosphorique et l'alcali devrait précipiter la dissolution du vitriol vert en bleu, ce qui n'a pas lieu.

Voilà tout ce qu'on savait sur la nature du bleu de Prusse jusqu'en 1782, époque à laquelle Schéele fit paraître un *Essai sur la matière colorante du bleu de Prusse*, qui fut suivi, en 1783, d'un second essai sur le même sujet. Dans ces deux mémoires, Schéele montra que le bleu de Prusse renferme un produit subtil qui peut être extrait de l'alcali phlogistiqué par les acides, même par l'acide aérien (acide carbonique), et que c'est ce produit qui contribue essentiellement à la formation de la couleur bleue. Il donna à ce corps le nom de *materia tingens*, auquel Guyton-Morveau substitua celui d'*acide prussique*. Après un grand nombre d'essais, Schéele parvint à isoler l'acide prussique en employant le procédé suivant : « Sur deux onces de bleu de Prusse pulvérisé et une once de chaux de mercure (oxyde de mercure), dit-il, je versai dans une cucurbite six onces d'eau ; je fis bouillir ce mélange quelques minutes en le remuant continuellement ; alors il prit une couleur jaune tirant au vert ; je versai le tout sur un filtre, et je jetai sur le résidu deux onces d'eau chaude pour en faire la lixi-

viation complète. Cette dissolution mercurielle filtrée fut versée sur une once et demie de limaille de fer non rouillée, dans un flaçon, et j'y ajoutai trois drachmes d'acide vitriolique concentré. Le tout fut bien secoué pendant quelques minutes, après lesquelles le mélange devint tout noir par la réduction du mercure, et il avait entièrement perdu son goût mercuriel. Il prit alors sur-le-champ l'odeur particulière qu'a ordinairement la matière colorante. Je la laissai reposer quelque temps, je décantai ensuite la liqueur claire dans une cornue, et j'en distillai le quart dans un récipient bien luté. J'eus alors la matière colorante (acide prussique). Il suffit d'en faire passer le quart à la distillation, parce que cette matière est de beaucoup plus volatile que l'eau, et qu'elle s'élève en conséquence la première.

« Comme il y a dans le produit de cette distillation une petite partie d'acide vitriolique, il convient de le séparer de la matière colorante. J'ai fait voir déjà que l'acide méphitique (acide carbonique) était en état de dégager cette matière de l'alcali ou de la lessive de sang : la même chose arrive quand cette matière est unie à la chaux ; par conséquent, il n'est pas difficile d'en retirer l'acide vitriolique. J'ai mêlé un peu de craie pulvérisée dans l'eau de la distillation imprégnée de cette matière, et j'ai distillé une seconde fois le mélange à un feu doux ; l'acide vitriolique s'est attaché à la craie, et la matière colorante s'est élevée dans sa plus grande pureté. Pour empêcher qu'il ne passât trop de cette matière à travers le lut pendant la distillation, et que l'air du récipient n'en prît aussi une trop grande quantité, je me sers maintenant toujours d'un petit récipient; j'y mets un peu d'eau distillée, et je le place de manière que la plus grande partie de ce qui passe se fixe dans le vaisseau avec l'eau froide. Cette matière a une odeur particulière qui n'est pas désagréable, un goût qui tire un peu au doux, qui est brûlant dans la bouche et excite la toux. »

Schéele conclut de plusieurs de ses expériences que cette *materia tingens* devait être un composé d'ammoniaque et d'huile ; mais, comme la synthèse ne confirma pas sa théorie, il supposa alors que c'était un composé d'ammoniaque et de charbon. Afin de vérifier cette hypothèse, il versa dans un creuset un mélange de parties égales de charbon pulvérisé et de potasse, qu'il maintint pendant un quart d'heure à une chaleur rouge; il ajouta ensuite à ce mélange du muriate d'ammoniaque par petits morceaux, et continua à le chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs ammoniacales.

L'opération terminée, il fit dissoudre la masse dans une certaine quantité d'eau, et trouva que cette dissolution présentait toutes les propriétés du prussiate alcalin (cyanure de potassium).

En 1787, Berthollet crut reconnaître que le bleu de Prusse est composé d'acide prussique, d'alcali (potasse) et d'oxyde de fer, et qu'on peut l'obtenir sous forme de cristaux octaédriques. Par une suite d'expériences ingénieuses, il conclut que si l'acide prussique ne contient pas d'ammoniaque toute formée, il en renferme au moins les éléments, l'hydrogène et l'azote, combinés avec du carbone, dans des proportions qu'il n'avait pu déterminer. « Schéele, dit Berthollet, a cherché quels étaient les principes de l'acide prussique, et il conclut de ses expériences ingénieuses qu'il est formé d'ammoniaque unie à une matière charbon.

:use subtile..... Il ne me paraît pas plus naturel de regarder l'ammoniaque ımme existante dans l'acide prussique que dans les substances animales elles-êmes. L'expérience suivante m'a paru propre à déterminer d'une manière potive quels étaient les principes de l'acide prussique. Lorsque cet acide a été is par l'acide muriatique oxygéné (chlore) en état de former un précipité vert rec le fer, il a la propriété de se changer en ammoniaque, dès qu'on le mêle rec un alcali fixe ou avec la chaux ; de sorte qu'aussitôt qu'on a fait ce mélange, il se dégage abondamment des vapeurs alcalines ; et si après cela, on :rse un acide, l'odeur de l'acide prussique n'est plus rétablie, ce qui prouve u'il a été détruit. Si l'on fait cette expérience avec l'alcool de potasse qui est ntièrement privé d'acide carbonique, on aperçoit une effervescence très sensi-le lorsqu'on y ajoute un acide. Il s'est donc produit de l'ammoniaque et de l'a-ide carbonique ; mais cette production n'a pas lieu si l'on fait la même épreuve ıvec l'acide prussique de Schéele. » Il semble qu'il ait entrevu l'existence du adical qui, plus tard, reçut le nom de cyanogène. Clouet confirma la théorie de Berthollet en formant de l'acide prussique par le passage du gaz ammoniac à travers un tube de porcelaine contenant du charbon et chauffé au rouge.

Mais jusque-là on n'avait eu que des dissolutions plus ou moins étendues d'a-cide prussique. Ittner, en 1809, l'obtint à l'état anhydre par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de mercure; cependant il ne put le liquéfier, et le regarda comme un gaz permanent.

En 1815, Gay-Lussac étudia l'acide prussique, et établit sa composition.

« J'ai fait passer lentement environ deux grammes de vapeur prussique dans un tube de porcelaine, à une bonne température rouge, sur 0 gr. 806 de fil de fer de clavecin, roulé en forme de cylindre très court. J'ai obtenu deux produits : un mélange gazeux composé de volumes égaux d'azote et d'hydrogène, et du charbon, dont une partie était déposée sur le fer, et dont l'autre était intimement combinée avec lui. Le mélange gazeux ne renfermait pas de carbone ; car, après sa détonation avec l'hydrogène, la potasse n'y a produit aucune diminution. J'ai remarqué que le charbon était seulement déposé dans l'endroit du tube où était le fer, quoique ce dernier, par son petit volume, n'en occupât qu'une petite partie, et que la vapeur prussique éprouvât une température très élevée avant d'arriver jusqu'à lui. Il est vrai que le carbone étant combiné avec le fer, on peut attribuer la décomposition de l'acide à l'affinité du métal pour le carbone ; mais comme il y en a une grande quantité qui n'est qu'adhérente, cette explication n'est plus suffisante. La vapeur prussique me paraît se comporter de même que le gaz ammoniacal, qui, suivant la belle remarque de M. Thénard, supporte une très haute température dans un tube de porcelaine sans se décomposer, et qui se décompose avec la plus grande facilité, même à une chaleur très inférieure, aussitôt qu'il a le contact d'un métal, auquel il ne cède cependant rien.

« Le fer, dans notre expérience, était devenu extrêmement aigre. Etant combiné avec le carbone, et en étant de plus entièrement enveloppé, il n'était pas probable qu'il dût contenir de l'oxygène. Pour m'en convaincre, je l'ai dissous dans l'acide hydrochlorique, comparativement avec un poids déterminé du

même fil de fer. J'ai obtenu un volume de gaz hydrogène égal aux $^{101}/_{114}$ de celui que m'aurait donné le même fil de fer pur ; il est resté du carbure de fer pesant, 0 gr. 155,et seulement 0 gr., 076 après avoir été calciné avec l'oxyde rouge de mercure. Cette quantité d'oxyde représente $^{8}/_{114}$ d'hydrogène. Ainsi j'en retrouve $^{109}/_{114}$; et la perte, $^{5}/_{114}$, trop petite pour indiquer la présence de l'oxygène dans l'acide prussique, peut bien être due en partie à l'expérience même.

« Ces résultats me paraissent donc démontrer que l'acide prussique renferme l'hydrogène et l'azote à volume égal, et qu'il ne contient point d'oxygène. Pour déterminer la proportion du carbone combiné avec ces deux corps, j'ai fait passer la vapeur prussique sur de l'oxyde brun de cuivre à une température presque rouge ; la vapeur a été entièrement décomposée, le cuivre a été réduit, et l'eau ruisselait dans le tube. Les gaz qui se sont dégagés, et qui ont été recueillis sur le mercure, étaient un mélange de 2 parties de gaz carbonique et de 1 de gaz azote. Ce résultat réuni au précédent démontre sans aucune incertitude la nature de l'acide prussique, et il confirme l'analyse faite dans l'eudiomètre. Ce procédé, que je n'ai employé qu'après le premier, est tellement simple qu'on peut le répéter aisément dans un cours.

« Ainsi, d'après ces analyses, il me paraît évident que l'acide prussique est composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone ;

« $^{1}/_{2}$ volume d'hydrogène ;

« $^{1}/_{2}$ volume d'azote ;

condensés en un seul, ou en poids de :

« Carbone	44,39
« Azote.	51,71
« Hydrogène	3,90
	100,00

« Cet acide, comparé aux autres substances animales, s'en distingue par la grande quantité d'azote qu'il renferme, par moins d'hydrogène, et surtout par l'absence de l'oxygène. Ses propriétés acidifiantes ne peuvent dépendre de l'hydrogène, qui est très alcalifiant, mais bien du carbone et de l'azote. On doit le considérer comme un véritable hydracide, dans lequel le carbone et l'azote remplacent le chlore dans l'acide hydrochlorique, l'iode dans l'acide hydriodique, et le soufre dans l'acide hydrosulfurique, mais cette assertion exige de plus amples développements.....

« En recherchant les propriétés de l'acide prussique, je ne m'astreindrai point à un ordre rigoureux, j'exposerai mes expériences dans l'ordre où elles se prêtent mutuellement plus de lumière. L'acide prussique renfermant trois éléments, doit nécessairement jouir d'une assez grande mobilité. Pour se faire une idée de sa constitution, on peut le comparer à l'acide hydrosulfurique (hydrogène sulfuré) ; mais, au demeurant, cette mobilité n'est que relative ; elle dépend des circonstances dans lesquelles on le place.

« En conservant cet acide dans des vases bien fermés, même sans qu'il ait le

ct de l'air, il se décompose quelquefois en moins d'une heure; souvent je ırdé quinze jours sans altération ; mais il est assez rare de le conserver un ong espace de temps sans qu'il donne des signes de décomposition. Il ıence par prendre une couleur d'un brun rougeâtre, qui se fonce de plus ıs, et bientôt il laisse une masse charbonneuse considérable, qui colore nent l'eau ainsi que les acides, et qui exhale une odeur très vive d'ammo-ıe; si le flacon qui contient l'acide ne ferme pas hermétiquement, il ne reste ıe masse charbonneuse sèche qui ne colore plus l'eau.

'our connaître exactement les résultats de cette décomposition, j'ai intro-de l'acide prussique dans un tube barométrique bien purgé d'air, et j'ai du que les parois du tube fussent couvertes d'un enduit charbonneux qui ndait opaques. La hauteur à laquelle le mercure se soutenait était peu dérable, mais en inclinant le tube, le mercure le remplissait, ce qui prouve ne s'était développé aucun fluide élastique permanent. Ayant renversé le j'ai reconnu l'odeur de l'acide prussique; l'eau que j'y ai introduite a pris orte couleur brune; la potasse et la chaux en ont dégagé de l'ammoniaque, ıcide sulfurique a rendu l'odeur de l'acide prussique très sensible, mais il est pas dégagé d'acide carbonique. D'après cela, il est évident que l'acide sique, en se décomposant, donne naissance à de l'ammoniaque qui reste ɔinée avec une portion d'acide. La substance charbonneuse doit être né-ıirement azotée ; car l'ammoniaque étant composée de trois volumes d'hy-ène et de un d'azote, tandis que l'acide prussique renferme ces deux élé-ts à parties égales, les deux tiers de l'azote doivent rester avec le charbon, rmer par conséquent un azoture de carbone.

Le phosphore et l'iode que j'ai volatilisés dans la vapeur prussique ne ıt paru lui avoir fait éprouver aucune altération ; le soufre traité de même orbe très bien ; on obtient un composé solide de soufre et d'acide prussique, je crois de même nature que celui que l'on forme avec l'acide hydrosulfuri-et le radical de l'acide prussique, et dont je parlerai plus bas. Je remets i l'examen de la combinaison particulière que l'on obtient avec le chlore et de prussique.

Parmi les corps simples métalliques, le potassium est un de ceux dont l'ac-est le plus propre à éclairer sur la vraie nature de l'acide prussique. Lors-n le chauffe dans la vapeur prussique mêlée avec l'hydrogène ou avec l'a-, il y a absorption sans inflammation, et le métal se convertit en une subs-e spongieuse grise, qui se fond ensuite et prend une couleur jaunâtre. En posant que la quantité de potassium que l'on emploie dégage de l'eau un ıme d'hydrogène de 50 parties, on trouvera, après l'action du potassium :

1° Que le mélange gazeux a éprouvé une diminution de volume de 50 par-;

2° En traitant ce mélange par la potasse et analysant le résidu par l'oxy-, qu'il s'est produit 50 parties d'hydrogène;

3° Et, par conséquent, que le potassium a absorbé 100 parties de vapeur sique ; car il y a eu une diminution de volume de 50 parties, et elle aurait évidemment double, s'il ne se fût dégagé 50 parties d'hydrogène.

« Si l'on met dans l'eau la matière jaunâtre, elle s'y dissout entièrement sans faire la moindre effervescence, et elle présente alors tous les caractères du prussiate simple de potasse obtenu en combinant directement l'acide et l'alcali. En supposant que l'eau se décompose, ce qui est très probable, mais ce qui arrivera nécessairement par le concours d'un acide, le potassium s'empare de l'oxygène, et l'hydrogène, qui est précisément égal en volume à celui que le potassium a dégagé de l'acide prussique, reproduit cet acide avec toutes ses propriétés.

« Voilà donc une très grande analogie entre l'acide prussique et les acides hydrochlorique et hydriodique : comme eux il contient la moitié de son volume d'hydrogène, et comme eux il a un radical qui se combine avec le potassium, et forme un composé tout à fait analogue au chlorure et à l'iodure de potassium : seulement ce radical est composé, au lieu que le chlore et l'iode sont simples.

« Puisque l'acide prussique contient :

« 1 volume de vapeur de carbone,

« $^1/_2$ volume d'azote,

« $^1/_2$ volume d'hydrogène,

et que je viens de prouver que le potassium en dégage la moitié de son volume d'hydrogène, il est clair que ce qui se combine avec le métal, et qu'on devrait désigner par le nom de radical prussique, est un composé de carbone et d'azote dans la proportion de

« 1 volume de vapeur de carbone,

« $^1/_2$ volume de gaz azote.

« Le radical, combiné avec le potassium, constitue un véritable prussiure de ce métal. On doit donc considérer l'acide prussique ordinaire comme un *hydracide*, et avec d'autant plus de certitude qu'un grand nombre d'autres faits conduisent à la conclusion.

« D'après cela, la dénomination d'acide prussique ne lui conviendrait plus, mais bien celle d'acide hydroprussique. Il faudrait aussi en créer une nouvelle pour son radical dont celle-ci peut être dérivée : enfin, en conservant le mot prussique, qui n'est point adopté en Allemagne, et qui ne peut l'être, on serait obligé de lui attacher un sens différent de celui qu'il a eu jusqu'à ce jour. D'après ces considérations, il m'a paru nécessaire de créer un nom nouveau pour désigner le radical de l'acide prussique. Celui de *cyanogène*, ayant paru très convenable aux chimistes de cette capitale, je l'ai adopté et j'en ferai déjà usage dans les cours de ce mémoire. L'acide prussique ordinaire recevra le nom d'acide *hydrocyanique*, et les prussiates celui d'*hydrocyanates*. Les combinaisons du cyanogène avec les corps simples, quand il y jouera le même rôle que le chlore dans les chlorures, seront désignés par le nom de *cyanures*. Il serait difficile de donner au radical prussique une dénomination plus convenable, car on verra qu'il joue à la fois le rôle de corps composé et celui de corps simple, et si on voulait le désigner par le nom d'azote carboné qui lui convient comme corps composé, il faudrait des périphrases pour désigner ses nombreuses combinaisons. »

L'histoire des prussiates (cyanoferrure et cyaniferrure de potassium) se con-nd avec celle du bleu de Prusse. En 1772, Sage, dans son traité de *minéralo-s docimasique*, mentionna, le premier, la propriété que possède la lessive de ng d'abandonner, par cristallisation, un sel particulier, bien défini. Peu de mps après, Bergman constata cette même propriété. Ce sel est le cyanofer-ure de potassium, qui a conservé, dans le vocabulaire des ateliers, le nom de *el de lessive de sang*. Gay-Lussac, en 1823, montra, par des expériences irréfu-ables, que la lessive de sang était une combinaison de cyanogène et d'un acide hydrogéné.

L'histoire du cyanogène a sa place toute marquée à la suite de celle du bleu de Prusse et de l'acide prussique : aussi nous a-t-il paru plus logique de la donner ici que dans le premier volume, à la suite des composés du carbone.

CYANOGÈNE

Le cyanogène a été découvert, en 1815, par Gay-Lussac dans le bleu de Prusse, dont il est une des parties essentielles. (*κυανος bleu*, et *γεννάω, j'engendre*). Il a fourni le premier exemple d'un radical composé, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Par l'ensemble de ses propriétés, le cyanogène vient se ranger à côté du chlore, du brome et de l'iode, avec lesquels il offre les plus grandes analogies. Il donne, en effet, comme ces éléments, en s'unissant à l'hydrogène, un hydracide, l'acide cyanhydrique, comparable aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; avec les métaux, il forme des cyanures analogues aux chlorures, bromures et iodures métalliques. La découverte du cyanogène a exercé la plus grande influence sur les progrès de la chimie, en montrant qu'un corps composé peut, dans certaines circonstances, jouer le rôle d'un élément. La découverte du cyanogène est si important, que nous n'hésitons pas à reproduire ici les principaux passages du *Mémoire* de Gay-Lussac.

« C'est en décomposant le cyanure de mercure par la chaleur, que j'ai découvert le gaz particulier que j'ai désigné sous le nom de cyanogène ; mais comme le cyanure de mercure varie dans sa composition, et qu'alors il ne donne pas les mêmes produits, je commencerai par indiquer comment on doit le préparer.

« En faisant digérer l'oxyde rouge de mercure avec le bleu de Prusse, on obtient un cyanure parfaitement neutre, cristallisant en longs prismes quadrangulaires, coupés obliquement. On peut, par des évaporations et des cristallisations successives, le débarrasser du fer qu'il contient ; mais je préfère le faire bouillir comme l'a indiqué M. Proust avec le deutoxyde de mercure, qui précite complètement l'oxyde de fer, et je sature ensuite l'oxyde de mercure avec un peu d'acide hydrocyanique, ou même d'acide hydrochlorique. C'est ce cyanure, ainsi préparé, que je décompose par la chaleur pour obtenir le radical prussique; cependant pour des expériences ordinaires on pourra se dispenser de ces précautions.

« En faisant bouillir ce cyanure avec le deutoxyde de mercure, il en dissout une quantité considérable, de neutre qu'il était, il est devenu très alcalin, il ne cristallise plus en prismes, mais en très petites houppes, et sa solubilité paraît un peu augmentée. En l'évaporant à siccité, il se charbonne très aisément, ce qui oblige de n'employer que la chaleur du bain-marie. Cette combinaison, qu'on aurait pu désigner par le nom de sous-prussiate, a été aperçue par M. Proust (*Ann. de chm.*, tom. LX, p, 228). En la décomposant par la chaleur, elle donne bien du cyanogène, mais il est mélangé de gaz carbonique et d'azote. M. Proust dit qu'on obtient de l'ammoniaque, de l'huile en assez grand abondance, du gaz carbonique, de l'azote et de l'oxyde de carbone. Pour moi, quoique je me sois attaché à reconnaître la présence de l'huile et de l'ammoniaque, je n'ai pu en découvrir la plus légère.

« L'exactitude de M. Proust m'étant trop connue pour douter des résultats qu'il avait obtenus, j'étais porté à croire que le cyanure qu'il avait employé était très différent du mien. Enfin, après quelques recherches, je suis parvenu à reconnaître la cause de la différence qui existait entre nos résultats ; M. Proust a employé un cyanure humide, et moi un cyanure très sec, et sans la présence de l'eau, il eût été difficile que la découverte du cyanogène pût lui échapper. Le cyanure de mercure neutre et parfaitement sec ne donne que du cyanogène ; mais s'il est humide, il fournit seulement de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et beaucoup de vapeur hydrocyanique. En employant le cyanure alcalin et humide, on obtient les mêmes produits dans des proportions différentes, et de plus, de l'azote et un liquide brun, que M. Proust a pris pour de l'huile, mais qui n'en est point.

« Ainsi pour obtenir du cyanogène pur, il suffira de prendre un cyanure de mercure neutre, et surtout parfaitement sec. Si j'avais connu plutôt l'influence de l'humidité, l'analyse du cyanogène m'aurait coûté beaucoup moins de temps, parce que la présence variable de l'hydrogène dans ce gaz et les anomalies qui en résultaient ne m'auraient pas autant embarrassé.

« Comme je crois avoir démontré que la combinaison neutre qu'on désigne par le nom de prussiate de mercure est un cyanure, il semblerait que la combinaison alcaline dont je viens de parler est un sous-cyanure ; mais il n'en est pas ainsi ; c'est un composé d'oxyde de mercure et de cyanogène analogue à beaucoup d'autres composés de ce genre qu'on n'a pas encore suffisamment signalés, et sur lesquels j'appelle l'attention des chimistes. Ainsi, lorsqu'on décompose le deutochlorure de mercure par la potasse, on obtient, pourvu que l'alcali ne soit pas en excès, un précipité de couleur de brique, qui est une combinaison triple de chlore, d'oxygène et de mercure, ou une combinaison binaire de l'oxide de mercure avec le chlorure de ce métal. On ne doit point évidemment lui appliquer la dénomination de sous-chlorure de mercure. L'oxide d'antimoine sulfuré, qu'on devrait aussi désigner par le nom d'oxisulfure d'antimoine, et une foule d'autres combinaisons, sont dans le même cas. Je ferai remarquer à cette occasion, que les combinaisons complexes, résultant de la réunion de deux composés binaires, exigent en général qu'il y ait un élément commun à chacun de ces composés. Les sels en fournissent un grand nombre

'exemples, surtout les sels triples, qui sont constamment formés par deux sels u même genre, et il serait difficile de citer des combinaisons entre un chlorure u un sulfure et un sel proprement dit. Je viens maintenant à la manière de réparer le cyanogène.

« En exposant à la chaleur le cyanure de mercure, dans une petite cornue de verre ou dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il commence bientôt à noircir ; il paraît se fondre comme une matière animale, et alors le cyanogène se dégage en abondance. Ce gaz est pur depuis le commencement de l'opération jusqu'à la fin, pourvu, toutefois, que la chaleur ne soit pas très élevée ; car si elle était portée jusqu'au point de fondre le verre, il se dégagerait un peu d'azote. Il se volatilise du mercure avec une assez grande quantité de cyanure, et il reste un charbon de couleur de suie, aussi léger que du noir de fumée : je reviendrai plus bas sur sa nature. Le cyanure d'argent donne aussi du cyanogène quand on l'expose à la chaleur, mais celui du mercure est préférable à tout autre.

« Le cyanogène est un fluide élastique permanent, son odeur qu'il n'est point possible de définir, est extrêmement vive et pénétrante ; sa dissolution dans l'eau a une saveur très piquante : il est inflammable, la flamme est de couleur bleuâtre mêlée de pourpre. Sa densité, comparée à celle de l'air, est 1,8064 : je l'ai obtenue en pesant à la même température et sous la même pression un ballon d'environ deux litres et demi de capacité, dans lequel le vide a été fait au même degré et alternativement plein d'air et de cyanogène ; voici les données de l'expérience :

« Poids du ballon vide,	A + 0g,086 ;
plein d'air,	A + 2g,824 ;
plein de cyanogène,	A + 5g,032.

« En divisant le poids du cyanogène par celui de l'air, on trouve le rapport 1,8064. J'ai négligé l'effet de l'humidité, parce que ne le connaissant pas exactement, la correction en eût été incertaine ; il est d'ailleurs assez petit pour qu'il soit permis de le négliger.

« Le cyanogène supporte une très haute température sans se décomposer ; l'eau avec laquelle je l'ai agité pendant quelques minutes, à la température de 20°, en a dissous à peu près quatre fois et demi son volume ; l'alcool pur en prend vingt-trois fois son volume. L'éther sulfurique et l'essence de térébenthine en dissolvent au moins autant que l'eau, mais je n'ai pas cherché à en déterminer exactement la quantité.

« La teinture de tournesol est rougie par le cyanogène. En faisant chauffer la dissolution, le gaz se dégage, mêlé avec un peu d'acide carbonique, et la couleur bleue du tournesol reparaît. L'acide carbonique provient sans doute de la décomposition d'une petite portion du cyanogène et de l'eau. Il décolore la dissolution du sulfate rouge de manganèse, propriété que ne possède point l'acide hydrocyanique : c'est une preuve que ses éléments ont plus de mobilité que ceux de ce dernier. Par la voie sèche, il dégage l'acide des carbonates.

« Parmi les corps simples que j'ai mis en contact avec le cyanogène à la

température produite par la lampe à esprit de vin, qui n'est point capable de fondre le verre, j'ai trouvé que le phosphore, le soufre et l'iode peuvent être volatilisés dans ce gaz sans en éprouver aucun changement; son mélange avec l'hydrogène n'a pas été altéré à la même température, pas plus qu'en y faisant passer quelques étincelles électriques. Le cuivre et l'or ne se combinent point avec lui; mais le fer à la température d'un rouge presque blanc, le décompose en partie; il se recouvre d'un charbon très léger, et devient cassant; la portion qui a échappé à la décomposition est mêlée d'azote; dans une épreuve, l'azote faisait les 0,44 du mélange, mais en général, il était en proportion moindre. Du platine que j'avais mis à côté du fer, n'a éprouvé aucune altération; sa surface et celle du tube n'étaient point recouvertes de charbon comme celle de ce dernier métal.

« A froid, le potassium n'exerce qu'une action lente sur le cyanogène, parce qu'il se forme à sa surface une croûte qui met un obstacle à leur action mutuelle. En chauffant avec la lampe à esprit de vin, le potassium devient bientôt incandescent; l'absorption du gaz commence, le disque enflammé diminue peu à peu, et lorsqu'il disparaît entièrement, ce qui arrive au bout de quelques secondes, l'absorption cesse aussi d'avoir lieu. En supposant que l'on emploie une mesure de potassium, qui dégagerait de l'eau 50 parties d'hydrogène, on trouve qu'il disparaît de 48 à 50 parties de gaz. En traitant le résidu par la potasse, il reste ordinairdment de 4 à 5 parties d'hydrogène : quelquefois jusqu'à 10 à 12. J'ai fait un grand nombre d'essais pour découvrir l'origine de ce gaz, et je crois enfin l'avoir trouvée; elle est dans l'eau que retient le cyanure de mercure, lorsqu'il n'a pas été désséché convenablement. Il se produit alors de la vapeur hydrocyanique, qui, en se décomposant par le potassium, laisse la moitié de son volume d'hydrogène. Avant de connaître cette cause, j'avais conclu à la variation même de l'hydrogène, qu'il était étranger au cyanogène; mais il est bien plus satisfaisant de savoir à quelle source on doit l'attribuer. Ainsi je tirerai de cette expérience la conséquence, que le potassium absorbe un volume de cyanogène égal à celui de l'hydrogène qu'il dégagerait de l'eau.

« La combinaison du potassium avec le cyanogène est jaunâtre; elle se dissout dans l'eau sans effervescence, en manifestant une forte alcalinité; sa saveur est la même que celle de l'hydrocyanate de potasse dont elle possède toutes les propriétés.

« Cette expérience est sans doute très instructive; mais elle ne suffit pas pour faire connaître la vraie nature du cyanogène. Ce gaz étant très inflammable, je l'ai fait détoner dans l'eudiomètre de Volta, avec environ deux fois et demie son volume d'oxygène. La détonation est très vive, et il m'est arrivé d'avoir un eudiomètre de brisé : la flamme qui l'accompagne est bleuâtre, comme celle du soufre brûlant dans l'oxygène.

« En supposant que l'on opère sur 100 parties de cyanogène, on trouve après l'inflammation une diminution de volume qui s'élève de 4 à 9 parties; en traitant le résidu par la potasse ou la baryte, il diminue de 195 à 200 parties, qui sont du gaz carbonique. Le nouveau résidu analysé sur l'eau avec l'hydrogène, donne de 94 à 98 parties d'azote, et l'oxygène qu'il contient ajouté à celui que

›présente l'acide carbonique, est égal, à 4 ou 5 centièmes près, à celui qui a été mployé.

« En négligeant les petites différences qui empêchent ces nombres d'être dans ,es rapports simples, et qui dépendent comme la présence de l'hydrogène, de ce [u'il se trouve dans le cyanogène employé une portion variable de vapeur hy- lrocyanique due à l'eau qu'on a laissée dans le cyanure de mercure, on peut admettre que le cyanogène contient assez de carbone pour produire deux fois son volume d'acide carbonique, c'est-à-dire, deux volumes de vapeur de carbone et un volume d'azote condensés en un seul. Si cette supposition est exacte, il faut que la densité du radical qu'on peut en conclure soit égale à celle que donne l'expérience. Or, en prenant la densité de l'air pour unité, deux fois celle de la vapeur de :

« Carbone =	0,8320
« Celle de l'azote =	0,9691
« Dont la somme est.	1,8011

« La densité du cyanogène, calculée d'après les données de l'analyse précédente, serait donc de 1,8011 ; et comme par l'expérience j'ai trouvé 1,8064, on doit conclure de l'accord de ces deux nombres, que cette analyse est exacte, et qu'on peut négliger les petits écarts que j'ai signalés, et dont la véritable cause me paraît connue.

« En comparant l'analyse du cyanogène à celle de l'acide hydrocyanique, on verra qu'en ajoutant un volume d'hydrogène avec un volume de cyanogène, on obtient exactement deux volumes de vapeur hydrocyanique ; d'où il suit que la densité de cette dernière est égale à la moitié de la somme de celle du cyanogène et de l'hydrogène. Ce résultat est analogue à celui que nous offrent le chlore et l'iode ; car ils se combinent chacun à volume égal avec l'hydrogène pour produire deux volumes de gaz hydrochlorique et de gaz hydriodique.

« Maintenant il est aisé de s'assurer que l'action du potassium sur le cyanogène est d'accord avec celle qu'il exerce sur l'acide hydrocyanique. Nous venons de voir qu'il absorbe 50 parties du premier, et nous avons aussi reconnu qu'il décompose 100 parties du dernier, dont il sépare 50 parties d'hydrogène. Or, 100 parties de vapeur hydrocyanique moins 50 d'hydrogène, représentant exactement 50 parties de cyanogène, les deux résultats sont parfaitement d'accord, et les deux combinaisons qu'on obtient doivent être identiques ; ce qui est parfaitement confirmé par l'expérience.

« L'analyse du cyanogène me paraissant de la plus grande importance, je l'ai tentée encore par d'autres moyens. Ayant introduit au fond d'un tube de verre du cyanure de mercure, j'ai mis par dessus de l'oxide brun de cuivre, que j'ai porté ensuite à la température d'un rouge obscur. En chauffant alors successivement la partie du tube où était le cyanure, le cyanogène s'est dégagé peu à peu, et a passé sur l'oxyde qui l'a décomposé en totalité, en lui cédant son oxygène. En lavant le produit gazeux avec de la potasse, à diverses époques de l'opération, j'ai obtenu seulement de 0,19 à 0,30 d'azote ; au lieu de 0,33 qui auraient dû rester d'après mon analyse. Présumant qu'il s'était formé quelque combinai-

son nitreuse, j'ai recommencé la même expérience, en mettant sur l'oxyde une colonne de grosse limaille de cuivre que j'ai tenu à la même température que l'oxyde. Avec cette nouvelle disposition, les résultats ont été très réguliers; car la plus petite quantité d'azote que j'ai obtenue pendant tout le cours de l'expérience, s'est élevée à 32 7 sur 100 de mélange gazeux, et la plus grande à 34.4. Mais la moyenne de toutes les épreuves a été de :

« Azote.	33.6
« Gaz carbonique.	66.4

résultat qui montre avec la plus grande évidence, que le cyanogène contient deux volumes de vapeur de carbone, et un volume d'azote.

« Dans une autre expérience, au lieu de faire passer le cyanogène sur l'oxyde de cuivre, j'ai fait un mélange d'une partie de cyanure de mercure et de dix d'oxyde, et après l'avoir introduit dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, j'ai mis par dessus de la limaille de cuivre, que j'ai commencé par porter au rouge obscur. En chauffant ensuite successivement le mélange, la décomposition s'en est opérée avec la plus grande facilité. Les épreuves du mélange gazeux qui s'est dégagé pendant le cours de l'opération, ont été un peu moins régulières que dans l'expérience précédente : leur moyenne est de

« Azote.	34.6 au lieu de 33.3
« Gaz carbonique.	65.4 au lieu de 66.6

« Dans une autre expérience, j'ai obtenu :

« Azote.	32.2
« Gaz carbonique.	67.8

et si on prend la moyenne de ces résultats, on aura :

Azote.	33.4
Gaz carbonique.	66.6

« J'ai porté mon attention sur l'eau qui aurait pu se former dans ces analyses; mais il ne s'en manifeste point en quantité appréciable; ce qui confirme de nouveau que ce qu'on désigne par le nom de prussiate de mercure est un cyanure de ce métal. Il paraît démontré par ces expériences, que dans ce dernier composé, le carbone est à l'azote dans la même proportion que dans le cyanogène. Cependant, s'il en est ainsi, pourquoi reste-t-il une matière charbonneuse lorsqu'on décompose le cyanure par la chaleur ? Cette difficulté m'a embarrassé pendant quelque temps; mais je crois être parvenu à la résoudre. J'ai remarqué que lorsque le cyanure de mercure était exposé à une chaleur trop élevée, le cyanogène était mêlé vers la fin de 7 à 8 centièmes d'azote ; il ne reste donc plus qu'à analyser la matière charbonneuse pour voir si elle contient de l'azote, et dans quelle proportion. Son poids, pour une quantité de cyanure, qui m'a donné [illegible] litres de gaz, est d'environ 0 gr. 25 : une portion de cette matière calcinée avec l'oxyde rouge de mercure, n'a laissé aucun résidu ; l'autre portion a été mêlée avec un grand excès d'oxyde de cuivre et chauffé dans un tube de verre. Comme je n'avais pas mis de cuivre sur le mélange, le gaz qui s'est dégagé avait une

deur nitreuse, et il devenait sensiblement rutilant en y introduisant de l'air, uoique la portion du gaz nitreux ne s'élevât pas au-delà de 5 à 6 centièmes, 00 parties du mélange gazeux, lavées avec une dissolution de potasse, ont aissé un résidu de 32 parties, lequel conservait encore une légère odeur nireuse; de sorte que la proportion d'azote doit être un peu plus faible. Mais si on ajoutait à cette quantité d'azote celle qui se dégage à la fin de la distillation du cyanure de mercure, son rapport à la quantité du gaz carbonique approcherait beaucoup de celui de 1 à 2, comme l'ont donné les autres analyses. Je regrette cependant de n'avoir pas déterminé plus exactement la proportion de ces divers produits.

« Maintenant que nous connaissons la nature du cyanogène, nous allons examiner comment il se comporte avec les bases alcalines.

« Lorsqu'on introduit une solution de potasse bien pure dans ce gaz, l'absorption en est rapide ; si l'alcali n'est pas trop concentré et qu'on ne le sature pas entièrement, il se colorera à peine en jaune-citron. Si au contraire le cyanogène est en excès, on obtiendra une dissolution brune, et comme charbonnée. En versant la potasse combinée avec le cyanogène dans une dissolution de fer peu oxydée, et en y ajoutant un acide, on obtiendra du bleu de Prusse. Il semblerait, d'après ces phénomènes, que le cyanogène se décompose au moment où on le combine avec la potasse ; mais cette conclusion serait prématurée. En effet, je vais démontrer que, lorsque ce corps se décompose au moyen d'une dissolution alcaline, il se produit constamment de l'acide carbonique, de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque. Or, en versant de la baryte dans la dissolution du cyanogène dans la potasse, il ne se fait point de précipité ; ce qui prouve qu'elle ne contient pas d'acide carbonique. En surchargeant cette dissolution de chaux vive, il ne se manifeste aucune trace d'ammoniaque. Si donc il ne se forme pas d'acide carbonique et d'ammoniaque, c'est une preuve évidente que l'eau n'a pas été décomposée, et qu'il n'a pu par conséquent se produire d'acide hydrocyanique. Mais comment se fait-il alors que la dissolution du cyanogène dans la potasse produise du bleu avec la dissolution de fer et un acide. Voici la solution de cette difficulté.

« Au moment où on verse un acide dans la dissolution du cyanogène avec la potasse, il se produit une vive effervescence de gaz carbonique, et il se manifeste en même temps une forte odeur d'acide hydrocyanique. Il se forme aussi de l'ammoniaque qui reste en combinaison avec l'acide employé, et on la rend très sensible à l'odorat, au moyen de la chaux vive. Or, comme on est obligé d'ajouter un acide pour obtenir du bleu de Prusse, sa formation ne présente aucune difficulté.

« La soude, la baryte et la strontiane se comportent comme la potasse, et l'on doit par conséquent admettre que le cyanogène forme avec les alcalis des combinaisons particulières qui se maintiennent, jusqu'à ce que quelque circonstance détermine la formation de nouveaux produits. Ces combinaisons sont de véritables sels que je crois analogues à ceux formés par les acides. En effet, le cyanogène a les caractères qui caractérisent ces derniers : il renferme deux éléments, l'azote et le carbone, dont le premier est éminemment acidifiant ; il

rougit la teinture de tournesol et il neutralise les bases. D'un autre côté, cependant, il se comporte comme un corps simple dans sa combinaison avec l'hydrogène, et c'est ce double rôle de corps composé et de corps simple qui rend sa nomenclature si embarrassante.

« Quoi qu'il en soit, les combinaisons du cyanogène avec les alcalis, que je désignerai par le nom générique de cyanures, ne se divisent point dans l'eau comme les chlorures alcalins qui produisent des chlorates et des hydrochlorates; mais lorsqu'on ajoute un acide, il se produit : 1° de l'acide carbonique qui correspond à l'acide chlorique; 2° de l'ammoniaque et de l'acide hydrocyanique qui correspondent à l'acide hydrochlorique.

« Comme on peut obtenir des cyanures d'alcali incolores, il était nécessaire de rechercher dans quelle proportion l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'acide hydrocyanique se forment, lorsqu'on décompose ces cyanures par un acide. Mais l'absorption de l'acide carbonique par le mélange de potasse et d'acide que l'on est obligé d'employer, rendant cette recherche un peu incertaine, j'ai éludé cette cause d'erreur de la manière suivante. J'ai fait deux petites mesures de verre, l'une pour l'alcali et l'autre pour l'acide ; de manière qu'en mêlant la mesure d'acide avec la mesure d'alcali, tout l'acide ne fût pas neutralisé. Après cette disposition, j'ai mis dans un tube gradué 149 parties de gaz carbonique que j'ai absorbées par une mesure de potasse ; puis j'ai introduit dans le tube une mesure d'acide hydrochlorique. Il s'est dégagé seulement 140 parties de gaz, et il en est resté par conséquent 9 en dissolution dans l'hydrochlorate acide de potasse.

« J'ai alors pris 147 parties de cyanogène ; je les ai absorbées par une mesure de potasse, et j'ai ajouté ensuite une mesure d'acide hydrochlorique. J'ai obtenu 141 parties de gaz carbonique ; mais comme je savais qu'il contenait un peu de vapeur hydrocyanique, je l'ai mis en contact avec l'oxyde rouge de mercure et les 141 parties ont été réduites à 137. Ce nombre diffère si peu de 138, que j'aurais dû obtenir, d'après la première expérience, qu'on peut admettre avec certitude que, lorsque le cyanure de potasse se décompose par le concours d'un acide, il se produit un volume de gaz carbonique justement égal à celui du cyanogène employé. Il reste donc à déterminer ce que devient l'autre volume de vapeur de carbone; car le cyanogène en contient deux, et de plus un volume d'azote.

« Puisqu'il s'est produit aux dépens de l'oxygène de l'eau un volume de gaz carbonique qui représente un volume d'oxygène, il doit aussi s'être produit deux volumes d'hydrogène. Ainsi, en ne faisant plus attention à l'acide carbonique, il nous reste :

1 volume de vapeur de carbone ;

1 volume de gaz azote ;

2 volumes de gaz hydrogène ;

et il faut remplir cette condition, que ces trois éléments se combinent en totalité, de manière à ne produire que de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque.

« Or, le volume de vapeur de carbone avec un demi-volume d'azote et un

mi-volume d'hydrogène, produit exactement un volume de vapeur hydroanique et le volume et demi d'hydrogène, plus le demi-volume d'azote qui stent produisent un volume de gaz ammoniacal ; car on se rappelle que ce rnier résulte de la combinaison de trois parties d'hydrogène et d'une d'azote ndensées de moitié.

« En résumant, un volume donné de cyanogène, combiné d'abord avec un cali, et traité ensuite par un acide, produit exactement :

Un volume de gaz carbonique ;

Un volume de vapeur hydrocyanique ;

Un volume de gaz ammoniacal.

« Il est assez remarquable de voir une expérience, en apparence très compliuée, donner un résultat aussi simple.

« Les oxydes métalliques ne paraissent pas propres à produire dans le cyanogène les mêmes changements que les alcalis. Ayant précipité du protosulfate de fer par la potasse, de manière qu'il ne restât pas d'alcali libre, j'ai absorbé le cyanogène par l'oxyde de fer mêlé nécessairement avec beaucoup d'eau, et j'ai ajouté ensuite de l'acide hydrochlorique ; mais je n'ai pas obtenu la moindre trace de bleu, quoique le même oxyde, auquel j'ai mêlé un peu de potasse avant d'ajouter l'acide, en ait produit abondamment.

« Je serais porté à croire, d'après ce résultat, que l'oxyde de fer ne se combine pas avec le cyanogène, d'autant plus que l'eau chargée de gaz ne produit jamais de bleu avec les dissolutions de fer, si on ne commence par y ajouter un alcali. Le peroxyde de manganèse, celui de mercure, et le deutoxyde de plomb absorbent le cyanogène, mais très lentement. Si l'on ajoute de l'eau, la combinaison est beaucoup plus rapide. Avec le peroxyde de mercure, on obtient un composé d'un blanc grisâtre un peu soluble dans l'eau. Je n'ai point suffisamment examiné ce qui se passe dans ces diverses circonstances.

« Le cyanogène décompose rapidement les carbonates à une chaleur obscure, et il se forme des cyanures d'oxyde. Lorsqu'on le fait passer sur du sulfate de baryte, il se combine avec lui sans dégager le soufre, et le rend très fusible et d'un brun-noir. En le mettant dans l'eau, on obtient une dissolution sans couleur, mais qui colore l'hydrochlorate de fer en brun-marron foncé. Ce qui ne se dissout pas contient beaucoup de sulfate, qui s'est sans doute formé pendant la préparation du sulfure de baryte.

« En dissolvant le cyanogène dans l'hydro-sulfate sulfuré de baryte, il en précipite le soufre, qui rentre ensuite en dissolution lorsqu'on sature la liqueur de cyanogène, et on obtient un liquide d'un brun-marron extrêmement foncé. Ce gaz ne décompose pas le sulfure d'argent, ni celui de potasse.

« Le cyanogène et le gaz hydro-sulfurique se combinent entre eux, mais lentement : on obtient une substance jaune, en aiguilles très fines entrelacées, qui se dissout dans l'eau, ne précipite pas le nitrate de plomb, ne produit pas de bleu, et qui est composée d'une partie en volume de cyanogène, et de 1,5 de gaz hydrosulfurique.

« Le gaz ammoniacal et le cyanogène commencent à agir l'un sur l'autre au moment où on les mêle ; mais il faut plusieurs heures pour que l'effet soit

complet. On aperçoit d'abord une vapeur blanche, épaisse, qui disparaît promptement : la diminution de volume est considérable, et les parois du tube de verre où on fait le mélange deviennent opaques en se couvrant d'une matière brune solide. En mettant 90 parties de cyanogène et 227 de gaz ammoniacal, elles se sont combinées à fort peu près dans le rapport de 1 à 1,5.

« Cette combinaison colore l'eau en orangé brun-foncé ; mais elle ne s'y dissout qu'en petite quantité ; la liqueur ne produit point de bleu avec les sels de fer. Je ne l'ai pas soumise à d'autres épreuves.

« En faisant connaître les propriétés de l'acide hydrocyanique, je n'ai point parlé de la manière dont la pile agit sur lui, parce que les produits qu'on obtient ne pouvaient pas alors être interprétés. En soumettant cet acide liquide à l'action d'une petite pile de vingt paires, il se dégage beaucoup de gaz hydrogène au fil négatif de platine, et il ne se manifeste rien au fil positif ; c'est parce qu'il se produit vers ce dernier fil, du cyanogène qui reste en dissolution dans l'acide ; c'est un moyen de tenter la combinaison des métaux avec le cyanogène, en les employant au pôle positif.

« Il est facile maintenant de déterminer quel est le produit que l'on obtient lorsque l'on calcine une matière animale avec la potasse caustique ou sous-carbonatée ; c'est un cyanure de potasse qui se forme, et en voici la preuve.

« J'ai prouvé qu'au moyen de la chaleur la potasse sépare l'hydrogène de l'acide hydrocyanique ; on ne peut donc supposer que cet acide se forme pendant que le mélange de la potasse avec les matières animales est exposé à une haute température. Je dis, de plus, que c'est un cyanure de potasse que l'on obtient, et non un cyanure de potassium ; car ce dernier, en se dissolvant dans l'eau, ne donne que de l'hydrocyanate de potasse, qui est décomposé par les acides, sans produire de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, tandis que le cyanure de potasse se dissout dans l'eau sans éprouver de décomposition, et ne donne de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de la vapeur hydrocyanique, que lorsqu'on ajoute un acide. C'est là le véritable caractère qui distingue un cyanure métallique d'un cyanure d'oxyde. M. Berthollet remarque cependant dans sa *Statique chimique*, t. II, 268, que lorsqu'après avoir calciné la potasse avec une substance animale, on la jette dans l'eau, il s'en exhale à l'instant des vapeurs d'ammoniaque. Plusieurs autres chimistes partagent la même opinion, et, comme elle est contraire aux résultats que j'ai établis, il est bien important de faire connaître la cause de cette différence.

« J'ai calciné de la potasse avec une substance animale dans un creuset bien luté, et j'ai laissé refroidir entièrement le produit de la calcination. J'en ai alors dissous une partie dans l'eau, et je n'ai pu reconnaître la plus légère trace d'ammoniaque en mettant un excès de chaux dans la dissolution, qui d'ailleurs donnait beaucoup de bleu. J'ai échauffé l'autre portion à une chaleur fort éloignée du rouge, et en y versant un peu d'eau, il s'en est exhalé à l'instant des vapeurs blanches très abondantes de sous-carbonate d'ammoniaque. Il est donc hors de doute que la production de l'ammoniaque n'a lieu, dans l'expérience de M. Berthollet, que par le concours de l'eau, à une température élevée ; mais à une température ordinaire, il ne s'en forme pas la plus petite quantité : il faut abso-

ment le concours des acides, comme je l'ai déjà dit, et comme je m'en suis suré de nouveau par la potasse calcinée avec les substances animales.

« Ainsi il se forme effectivement un cyanure de potasse lorsqu'on calcine l'alli avec des matières animales, comme M. Berthollet et Curandau l'avaient avan- ; mais leur opinion était fondée sur deux faits inexacts, savoir la destruction u prussiate de potasse à une haute température, et la formation de l'ammoniaue au moment où on dissout le cyanure de potasse dans l'eau.

De la substance que l'on forme en traitant l'acide hydrocyanique par le chlore.

« M. Berthollet a découvert que, lorsque l'acide hydrocyanique est mêlé avec du chlore, il acquiert des propriétés nouvelles. Son odeur est très exaltée ; il ne forme plus du bleu avec les dissolutions de fer, mais un précipité vert, qui devient bleu par le mélange de l'acide sulfureux. L'acide hydrocyanique. ainsi altéré, avait reçu le nom d'acide prussique oxygéné, parce qu'on supposait qu'il avait acquis de l'oxygène. Les recherches précédentes m'ayant conduit à m'occuper de sa nature, je me suis livré à quelques essais, et je suis parvenu à reconnaître qu'il est un composé, à volume égal, de chlore et de cyanogène.

« Pour préparer ce composé, que je propose de désigner par le nom d'acide *chlorocyanique*, je fais passer un courant de chlore dans une dissolution d'acide hydrocyanique, jusqu'à ce qu'elle décolore l'indigo dissous dans l'acide sulfurique, et je la prive de l'excès de chlore qu'elle contient en l'agitant avec du mercure. En la distillant ensuite à une chaleur modérée, il s'en dégage un fluide élastique qui jouit des propriétés attribuées à l'acide prussique oxygéné. Cependant ce n'est point de l'acide chlorocyanique pur ; car ce dernier n'est pas un gaz permanent, et il ne peut exister seul sous la pression de l'atmosphère, à la température de 15 à 20 degrés : c'est un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorocyanique dans des proportions variables, qu'il est même très difficile de déterminer avec précision. Voici comment je m'en suis assuré.

« Lorsqu'on a sursaturé de chlore l'acide hydrocyanique, et qu'on a enlevé l'excès du premier, au moyen du mercure, le liquide contient de l'acide chlorocyanique et de l'acide hydrochlorique. En le saturant de baryte, il ne se fait pas de précipité, et en y ajoutant un excès de chaux vive, il ne dégage pas d'ammoniaque. Cette dernière épreuve faite au contraire après la distillation, donne beaucoup d'alcali volatil, et le fluide élastique qu'on a obtenu précipite avec la dissolution de baryte.

« Convaincu par ces expériences que la chaleur décompose l'acide chlorocyanique, j'ai essayé de le dégager de sa dissolution par un autre moyen. Ayant mis du mercure dans un flacon de verre, jusqu'aux trois quarts de sa capacité, j'ai achevé de le remplir avec la dissolution concentrée d'acide chlorocyanique et d'acide hydrochlorique, et je l'ai renversé sur un bain de mercure. En faisant le vide sur ce bain, le mercure n'a pas tardé à se déprimer dans le flacon, à cause du fluide élastique qui s'est dégagé. Bientôt le liquide lui-même en a été entièrement expulsé, et il est venu surnager le mercure à l'extérieur. En rétablissant la pression atmosphérique, le liquide n'a pu rentrer dans le flacon, mais seule-

ment le mercure, et tout le fluide élastique s'est condensé à l'exception d'une petite bulle. Il me paraît donc que l'acide chlorocyanique n'est point un fluide élastique permanent, et que, pour l'obtenir à l'état gazeux, sous la pression et à la température ordinaires de l'atmosphère, il faut qu'il soit mêlé avec une autre substance gazeuse. Dans une expérience, il était mêlé avec l'acide carbonique. Il eût été sans doute plus avantageux que ce dernier eût été remplacé par un gaz insoluble ; mais après avoir terminé mon analyse sur le mélange de l'acide chlorocyanique avec l'acide carbonique, je n'ai pas cru qu'elle pût acquérir plus de certitude en la recommençant sur un autre mélange. Voici maintenant les propriétés de l'acide chlorocyanique.

« Il est incolore ; son odeur est si vive, qu'à une très petite dose il irrite la membrane pituitaire, et détermine le larmoiement ; il rougit le tournesol, n'est point inflammable et ne détonne point lorsqu'on le mêle avec une portion double d'oxygène ou avec l'hydrogène. Sa densité déterminée par le calcul est de 2,111. Sa dissolution aqueuse ne trouble point le nitrate d'argent, ni l'eau de baryte ; les alcalis l'absorbent rapidement, mais il en faut un excès pour faire disparaître complètement son odeur. En ajoutant alors un acide, il se produit une vive effervescence d'acide carbonique, et l'odeur de l'acide chlorocyanique ne se manifeste plus. Si l'on ajoute un excès de chaux à la dissolution acide, il s'en dégage de l'ammoniaque en abondance. Cette décomposition de l'acide chlorocyanique en acide carbonique et en ammoniaque a été observée par M. Berthollet ; mais, suivant ce savant chimiste, elle a lieu au moment où on le mêle avec un alcali, tandis que je n'ai pu reconnaître la présence de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qu'au moment où on ajoute un acide. On peut se convaincre aisément que la dissolution aqueuse de l'acide chlorocyanique ne précipite pas la baryte avant d'être distillée, et que la chaux n'en dégage point d'ammoniaque. On peut encore s'assurer que sa dissolution dans la potasse n'exhale point d'ammoniaque ; or, comme la formation de cet alcali et celle de l'acide carbonique sont nécessairement simultanées, il faut aussi qu'il ne se forme pas d'acide carbonique au moment où l'on ajoute l'alcali à l'acide chlorocyanique. Cependant, si les éléments de ce dernier ne se séparent pas au moment où on ajoute un alcali, ils éprouvent déjà une modification telle qu'on ne peut plus obtenir un précipité vert avec les dissolutions de fer au minimum. Je me suis en effet assuré, par des essais répétés, que, pour obtenir du vert, il faut commencer par mêler l'acide chlorocyanique avec la dissolution de fer, on ajoute ensuite un peu de potasse, et enfin un peu d'acide. Si, au contraire, on mettait l'alcali avant la dissolution de fer, on n'obtiendrait point de vert.

« J'ai déjà dit que l'on n'obtenait pas de précipité en versant du nitrate d'argent dans la dissolution aqueuse d'acide chlorocyanique ; si l'on fait la même épreuve après avoir ajouté à cette dernière de la potasse, il se précipitera aussitôt du chlorure d'argent en quantité considérable. Ainsi l'acide chlorocyanique contient évidemment du chlore, et comme, d'après les expériences de M. Berthollet, il renferme aussi de l'azote et du carbone, on doit admettre ces trois corps au nombre de ses éléments ; mais dans quelle proportion sont-ils combinés, et n'en renferme-t-il pas d'autres ?

Son analyse par l'oxygène ne m'a pas donné des résultats aussi satisfaits qu'on pourrait le désirer. Son inflammation avec l'oxygène n'a lieu qu'en utant un peu d'hydrogène; elle est très vive, d'un blanc bleuâtre et accom-;née d'une vapeur blanche extrêmement épaisse, dont l'odeur a quelque)se de nitreux, et dont la saveur est mercurielle. Le mercure adhère aux pas de l'eudiomètre, comme lorsqu'on l'agite avec du chlore. D'après les résuls de plusieurs expériences j'ai trouvé :

« 1° Qu'un volume quelconque d'acide hydrocyanique, mêlé à une plus ou oins grande quantité d'acide carbonique, produit par sa combustion un pareil)lume de ce dernier gaz; par conséquent, on doit admettre qu'un volume ielconque d'acide chlorocyanique pur produit un volume égal d'acide caronique ;

« 2° Que l'oxygène employé se retrouve entier, à deux ou trois centièmes rès, dans l'acide carbonique et dans l'eau qui se forment; ce qui prouve que 'acide chlorocyanique ne renferme point d'hydrogène ;

« 3° Que le volume de l'azote qu'on obtient est à peu près égal à la moitié de 'acide chlorocyanique employé, et que la différence est assez petite pour qu'il oit permis de conclure que ce corps renferme :

« 1 volume de vapeur de carbone;

« 1/2 volume d'azote.

« Comme nous savons que l'acide chlorocyanique contient en outre du chlore, il s'agit de déterminer quelle en est la proportion. Il n'est pas facile de résoudre directement cette question; c'est par une considération particulière que j'y parviens.

« Lorsqu'on traite l'acide chlorocyanique par la potasse, puis par l'acide hydrochlorique, on obtient un volume de gaz carbonique égal à celui de l'acide chlorocyanique employé. Ce résultat est évidemment indépendant de la quantité de gaz carbonique mêlé primitivement avec l'acide chlorocyanique; et comme l'analyse dans l'eudiomètre nous a appris que ce dernier ne produit dans sa combustion qu'un volume égal de gaz carbonique, il faut qu'il ne se produise point d'acide hydrocyanique lorsque l'acide chlorocyanique est décomposé par l'action successive d'un alcali et d'un acide; c'est aussi ce qui est confirmé par l'expérience, et M. Berthollet l'a reconnu depuis longtemps. Enfin, le chlore, en se séparant de l'azote et du carbone, produit, en se combinant, avec l'alcali, ou un hydrochlorate ou un chlorure métallique; ce qui est absolument indifférent, mais je supposerai ici que c'est un hydrochlorate. Si donc on n'obtient que de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide hydrochlorique, je dis que l'acide chlorocyanique contient la moitié de son volume de chlore. En effet, puisqu'en décomposant l'eau par l'action successive d'un alcali et d'un acide, il produit un volume d'acide carbonique, il se dégagerait deux volumes d'hydrogène. Nous venons de voir qu'il contient $1/2$ volume d'azote, qui, en se changeant en ammoniaque, prend $3/2$ volumes d'hydrogène; il restera donc $1/2$ volume de ce dernier, qui exige, pour former l'acide hydrochlorique, un égal volume de chlore. L'acide chlorocyanique est donc composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone;

« 1/2 volume d'azote :

« 1/2 volume de chlore ;

et en se décomposant par l'action successive d'un alcali et d'un acide, il produit :

« 1 volume de gaz hydrochlorique ;

« 1 volume de gaz carbonique :

« 1 volume de gaz ammoniacal.

« Il reste à savoir encore quelle est la condensation qu'éprouvent ces trois éléments en se combinant, et je vais faire voir, par un autre mode d'analyse, qu'elle est de la moitié de la somme de leur volume.

« En chauffant l'acide chlorocyanique avec l'antimoine dans une petite cloche de verre, au moyen de la lampe à esprit de vin, le gaz diminue peu à peu de volume ; il se produit en même temps des vapeurs de chlorure d'antimoine qui cristallisent en se condensant. Lorsque l'action est terminée, le gaz restant est, comme il l'était avant, entièrement absorbable par les alcalis ; son odeur et ses propriétés sont celles du cyanogène. L'acide chlorocyanique que j'ai employé a diminué de 0,344 par l'action de l'antimoine ; il contenait de l'acide carbonique, comme je l'ai déjà dit, de sorte que la diminution eût été plus considérable s'il eût été pur, et se serait sans doute élevée à la moitié de son volume. En admettant cette supposition, il est facile de connaître la quantité réelle d'acide chlorocyanique mélangée avec le gaz carbonique ; elle serait alors évidemment double de la diminution observée, c'est-à-dire de 0,688, et celle du gaz carbonique, de 0,312. Or, en calculant, d'après ce résultat la quantité de l'acide chlorocyanique dans son analyse, par le moyen de l'oxygène, et celle du cyanogène dans l'analyse du résidu obtenu en traitant l'acide chlorocyanique par l'antimoine, on trouve une quantité d'azote égale à celle que donne l'expérience ; par conséquent, la supposition que cet acide se réduit de moitié lorsqu'on lui enlève son chlore est fondée. Nous admettons donc qu'il est composé de :

« 1 volume de vapeur de carbone ;

« 1/2 volume d'azote :

« 1/2 volume de chlore ;

et que la condensation qu'éprouvent ces trois éléments est de la moitié de leur volume total ; ou autrement, qu'un volume de chlore et un volume de cyanogène produisent, en se combinant, deux volumes d'acide chlorocyanique. Ce résultat est le même que pour l'acide hydrocyanique, qui résulte aussi de la combinaison à volume égal de l'hydrogène avec le cyanogène, sans qu'il y ait condensation ; de sorte que le chlore, dans l'acide chlorocyanique, remplace l'hydrogène dans l'acide hydrocyanique. Il est bien remarquable que deux corps, dont les propriétés sont si différentes, jouent cependant le même rôle en se combinant avec le cyanogène.

« Puisqu'un volume de chlore et un volume de cyanogène produisent deux volumes d'acide chlorocyanique, la densité de ce dernier doit être égale à la moitié de la somme de celles des deux premiers :

« Densité du chlore.	2,421.
« — du cyanogène.	1,801.

[illegible]emi-somme est 2,111, comme je l'ai déjà indiqué.

« L'acide chlorocyanique présente avec le potassium à peu près les mêmes phénomènes que le cyanogène ; l'inflammation est également lente, et le gaz diminue aussi de volume. En employant une mesure de potassium qui dégagerait de l'eau 50 parties d'hydrogène, la diminution de volume est d'environ 50 parties, et le résidu gazeux, lavé avec la potasse, donne de 10 à 12 parties de gaz oxyde de carbone. La matière solide et d'un jaune sale, en laquelle le potassium s'est converti, donne avec l'eau une dissolution alcaline qui précipite le nitrate d'argent, après avoir été neutralisée par l'acide nitrique, et qui donne du bleu avec les dissolutions de fer. La présence de l'acide carbonique dans l'acide chlorocyanique portant de l'incertitude dans les résultats, je n'ai pas donné plus d'attention à cette expérience.

« Je n'ai pas fait un plus grand nombre d'essais sur l'acide chlorocyanique : j'ai seulement cherché à l'obtenir par d'autres moyens ; mais celui que j'ai indiqué me paraît encore préférable.

» En mettant dans le chlore de l'acide hydrocyanique ne contenant que peu d'eau, il se produit à l'instant une grande quantité de gaz hydrochlorique et de l'acide chlorocyanique qui se dépose en partie sur les parois du flacon sous la forme de petites gouttes huileuses. Si l'on fait un mélange de vapeur hydrocyanique et d'air, et qu'on y ajoute du chlore, il ne se fera aucun changement dans l'obscurité, pourvu que les gaz ne contiennent point d'humidité ; mais si on expose leur mélange à la lumière solaire, il se produira promptement, sans détonation, une vapeur épaisse, qui se condensera en partie sur les parois du vase, comme dans l'expérience précédente. Quand on aura agité le mélange gazeux avec du mercure, les gouttes huileuses auront disparu, et le résidu gazeux, contenant évidemment de l'acide chlorocyanique, conservera cependant une odeur particulière de chlore, quoique ne détruisant pas la couleur du tournesol.

« J'ai aussi conservé à l'ombre, pendant plusieurs jours, du chlore avec du cyanure de mercure bien desséché, mais il ne s'est manifesté entre eux aucune action : à la lumière solaire, au contraire, la couleur du chlore a disparu complètement en 12 heures de temps, et le cyanure de mercure adhérait aux parois du flacon, comme s'il eût été humide. En ouvrant le flacon sous le mercure, le métal a rempli environ la moitié de sa capacité, et le gaz restant, qui était un mélange d'air et d'acide chlorocyanique, avait néanmoins une odeur marquée de chlore, quoique ne décolorant pas le tournesol. Ayant achevé de remplir le flacon de mercure, j'y ai ensuite introduit un volume déterminé d'air, et en le mesurant de nouveau, j'ai trouvé qu'il avait augmenté de 9 centièmes. Mais si ces diverses expériences prouvent que l'acide chlorocyanique n'est point un fluide élastique permanent, elles ne nous offrent aucun moyen commode pour l'obtenir. Enfin j'ai encore tenté de le produire avec un mélange à volume égal de chlore et de cyanogène ; comme après plusieurs jours d'exposition à une faible clarté, il ne s'était manifesté aucun changement, j'ai exposé le mélange à la lumière solaire. Il s'est encore produit une vapeur blanche, et j'ai aperçu un grand nombre de gouttelettes huileuses ; cependant, après avoir agité les gaz avec du mercure, il n'est resté que du cyanogène. Ne semblerait-il pas qu'il se produit, dans ces cir-

constances, une substance particulière qui se détruit en l'agitant avec le mercure ?

Des combinaisons de l'acide hydrocyanique.

« L'acide hydrocyanique forme, comme on sait, avec les bases, des combinaisons simples et des combinaisons triples, dont les propriétés sont encore très difficiles à expliquer : je commencerai par les premières.

« On ne peut nier l'existence des hydrocyanates, car on a vu précédemment qu'en faisant passer de la liqueur hydrocyanique sur la baryte ou sur la potasse à une température d'un rouge obscur, il se dégageait de l'hydrogène ; ce qui prouve évidemment que la réduction de l'alcali n'a pas lieu. Or, si elle n'a pas lieu à une température élevée, elle ne se fera pas, à plus forte raison, à une température ordinaire, et de plus, l'acide se réunira à l'alcali, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène. Les hydrocyanates ont pour caractère d'être alcalins, lors même que l'on aurait employé, pour les former, un grand excès d'acide; ils sont décomposés par les acides les plus faibles, et sous plusieurs rapports, ils ont beaucoup d'analogie avec les hydrosulfates. Lorsqu'ils sont privés d'eau, ils supportent une haute température, sans cesser de produire du bleu avec les dissolutions de fer, ou, pour mieux dire, ils se changent en cyanure ; mais s'ils ont le contact de l'air ou de l'eau, ils finissent par se décomposer entièrement et se changer en carbonates. Pour concevoir l'alcalinité constante des hydrocyanates, il faut se rappeler que le potassium dégage de la vapeur hydrocyanique un volume de gaz égal à celui qu'il dégagerait de l'eau, et que le cyanure que l'on obtient donne avec l'eau une dissolution alcaline. On voit, en effet, que la potasse qui se forme ou qui pourrait se former au moyen de l'oxygène de l'eau, doit exercer une affinité très forte sur la portion d'acide qui contient assez d'hydrogène pour saturer son oxygène ; mais que l'action de l'alcali sur la portion d'acide, dont l'hydrogène ne pourrait pas être saturé par son oxygène, doit être nécessairement beaucoup plus faible que la première. Le chlorure de potassium donne, avec l'eau une dissolution neutre, parce que la quantité de chlore qu'il renferme peut absorber tout l'hydrogène correspondant à l'oxygène que prend le potassium ; au lieu qu'avec le cyanure, et même le sulfure de potassium, la quantité d'oxygène que prend le métal est plus petite que celle qui correspond à tout l'hydrogène de la quantité d'acide hydrocyanique ou hydrosulfurique, que l'oxyde pourrait réellement neutraliser. Je crois que ce phénomène d'alcalinité est général.

« Parmi les hydrocyanates simples, celui d'ammoniaque est très remarquable : il cristallise en cubes, en petits prismes entrelacés ou en feuilles de fougère. Sa volatilité est telle qu'à la température de 22° la tension de sa vapeur est d'environ 45 centimètres ; de sorte qu'à 36° elle ferait équilibre à la pression de l'atmosphère. Malheureusement ce sel se décompose et se charbonne avec une extrême facilité ; sa grande volatilité m'a empêché de déterminer le rapport de ses éléments.

« Si l'existence des hydrocyanates est incontestable, celle des cyanures ne l'est pas moins. J'ai fait voir que l'oxyde de mercure était réduit par la vapeur hydrocyanique ; qu'il se formait de l'eau, et par conséquent un cyanure. Le composé qu'on avait désigné par le nom de prussiate d'argent est aussi un véritable cyanure. A une douce chaleur, il laisse dégager du cyanogène, et il se fond en un liquide rouge-brun, qui devient solide, et prend une couleur grisâtre en se refroidissant. Cette dernière combinaison résiste à une température élevée ; mais si elle a le contact de l'air, il ne reste que de l'argent : je la considère comme un sous-cyanure. Je donne pour caractère aux cyanures secs, au moins à ceux dont l'existence est bien constatée, de laisser dégager du cyanogène quand ils sont exposés à l'action de la chaleur. Je regarde comme très probable que le précipité blanc, qu'on obtient en mêlant une dissolution d'or avec l'hydrocyanate de potasse, est un cyanure métallique. En fondant de l'hydrocyanate de potasse et de fer dans un creuset de platine, et en le tenant exposé pendant quelque temps à une chaleur rouge, j'ai obtenu une masse brune, qui, en se dissolvant dans l'eau, a laissé précipiter en abondance une poudre grise, qui ne se dissout que dans l'eau régale, et qui, à la température de deux à trois cents degrés, s'embrase à l'air comme du pyrophore : elle contient beaucoup de platine, et sans doute c'est un sous-cyanure de ce métal. La dissolution aqueuse surnageant cette poudre m'a donné, par l'évaporation, d'abord, de l'hydrocyanate ordinaire de potasse, et ensuite une grande quantité de cristaux prismatiques, aciculaires et parfaitement incolores.

« M. Porrett a analysé le cyanure de mercure, qu'il considérait, avec tous les chimistes, comme une combinaison de l'oxyde rouge de mercure avec l'acide prussique ordinaire, et il a obtenu pour ce résultat :

« Acide prussique ordinaire (acide hydrocyanique). . .	13,2
« Oxyde rouge de mercure	86,8
	100,0

« En corrigeant l'analyse de cette combinaison d'après la considération que le mercure y est à l'état métallique, et que 125,5 parties absorbent 10 d'oxygène pour former l'oxyde rouge, on trouve :

« Mercure	79,9
« Cyanogène.	20,1

« En calculant cette proportion d'après le nombre qui exprime la capacité de cyanogène, et que j'ai déjà donné, on a :

« Mercure	79,91
« Cyanogène.	20,09

résultat qui est parfaitement d'accord avec celui de M. Porrett. Je ne rapporterai pas les proportions des autres cyanures et des hydrocyanates, parce que les capacités de saturation que j'ai données pour le cyanogène et pour l'acide hydrocyanique suffisent pour les obtenir toutes.

« En général, il n'est point douteux qu'on peut former des cyanures avec les métaux peu oxydables ; mais en est-il de même pour les métaux qui ont une

forte affinité pour l'oxygène ? Quelle est particulièrement la nature du bleu de Prusse ?

« Je pense, avec M. Proust, qu'il ne renferme point d'alcali, et que c'est par conséquent une combinaison simple ; car, après en avoir préparé sans alun, et l'avoir bien lavé, le résidu de sa calcination n'a cédé à l'eau que des traces d'alcali : c'est donc un cyanure ou un hydrocyanate de fer. La question, ainsi réduite, n'est pas encore facile à résoudre, et je ne puis qu'exposer les motifs qui sont en faveur de chacune des deux opinions qu'on peut se former.

« En distillant le bleu de Prusse après l'avoir fortement desséché, et en éprouvant à toutes les époques de la distillation les fluides élastiques qui se dégagent, on y reconnaît constamment la présence de l'acide carbonique et de l'acide hydrocyanique, mais jamais celle du cyanogène. Or, si on obtient constamment de l'acide carbonique, de l'acide hydrocyanique, et même de l'ammoniaque, il faut que le bleu de Prusse contienne de l'oxygène et de l'hydrogène, et alors il est naturel de supposer que c'est réellement de l'hydrocyanate de fer. Cependant, si on se rappelle que le cyanure de mercure ne donne, par la chaleur, que du cyanogène quand il est sec, et qu'il fournit exactement les mêmes produits que le bleu de Prusse quand il est humecté, on peut aussi supposer que ce dernier est un cyanure de fer, mais qu'il retient de l'eau, d'après les belles recherches de M. Proust, sur les combinaisons de l'eau, comme un cyanure hydraté. Cette supposition acquiert de la probabilité, lorsqu'on fait attention que le bleu de Prusse est très volumineux au moment de sa formation ; qu'en se desséchant il se comporte exactement comme l'alumine, et que, comme elle, il retient l'eau avec opiniâtreté. De plus, si le bleu de Prusse est un hydrocyanate, ne serait-il pas très extraordinaire que l'acide hydrocyanique cédât aux acides les plus faibles, les alcalis, qui sont bien plus énergiques que l'oxyde de fer, tandis qu'il ne céderait point cet oxyde aux acides les plus puissants ? On conçoit beaucoup mieux pourquoi les cyanures sont difficilement décomposés par les acides ; c'est ainsi que le cyanure de mercure est décomposé par les hydracides, mais ne l'est point par les acides formés par l'oxygène, quand ils sont étendus d'eau, parce que le mercure est peu oxydable ; c'est encore ainsi que le cinabre et le carbure de fer ne sont point attaqués par l'acide sulfurique mêlé avec l'eau.

« D'ailleurs, la même théorie explique beaucoup mieux pourquoi le bleu de Prusse est décomposé par l'oxyde rouge de mercure ; car, en considérant le premier comme un cyanure, sa décomposition par le second est le résultat de la grande affinité du fer pour l'oxygène ; tandis qu'en le considérant comme un hydrocyanate, il faudrait que l'oxyde de mercure enlevât un acide à l'oxyde de fer ; ce qui est contre toute analogie.

« En admettant que le bleu de Prusse est un cyanure de fer, il faudrait expliquer la différence qu'il y a entre le précipité blanc obtenu par l'acide hydrocyanique et les sels de fer au minimum, et le précipité bleu, que donnent les sels au maximum ; ce qui revient à expliquer le passage du précipité blanc au précipité bleu, par le concours de l'oxygène. J'avoue que je n'ai pas fait assez d'expériences pour donner une explication satisfaisante : mais les changements de

couleur dont je viens de parler ne me paraissent pas incompatibles avec la supposition que les précipités de fer sont des cyanures.

« Ces précipités pourraient bien, suivant l'opinion de M. Berthollet, ne différer en partie que par leurs proportions, de même que les deux chlorures de mercure ; mais je regarderai comme plus probable que le précipité blanc est une combinaison de sous-cyanure de fer et d'acide hydrocyanique, analogue à celle du sulfure de potassium et de l'acide hydrosulfurique dont j'ai parlé plus haut. Lorsqu'on enlèverait l'hydrogène de l'acide hydrocyanique par l'oxygène ou le chlore, on aurait un cyanure de fer renfermant la somme des deux quantités de cyanogène qui se trouvaient, l'une dans le cyanure, l'autre dans l'acide. Dans ce cas, le précipité vert formé par l'acide chlorocyanique et les dissolutions de fer au minimum serait une combinaison de sous-cyanure de fer et d'acide chlorocyanique.

« Quant au résidu ochreux que laisse le bleu de prusse, quand on le fait digérer avec une dissolution alcaline, et que M. Berthollet a considéré comme un sous-prussiate de fer, ce serait une combinaison d'oxyde de fer et de bleu de Prusse.

« J'ai encore obtenu un précipité vert sans la présence du chlore, et à ce qu'il me paraît, par le concours seul de l'oxygène. Ayant laissé du cyanogène avec de l'eau sur du deutoxide de plomb et sur du peroxide de manganèse, il a été absorbé peu à peu en totalité, et l'eau elle-même est devenue inodore. Après l'avoir filtrée, elle était d'un jaune-citrin, et sensiblement neutre. La chaux en a dégagé de l'ammoniaque en abondance ; mais l'acide hydrochlorique n'y a pas manifesté la présence de l'acide hydrocyanique, ni celle de l'acide carbonique, et la baryte n'y a point produit de précipité. C'est ce liquide qui a donné un précipité vert avec le sulfate de fer au minimum. Il est bien évident que ce vert est différent de celui que forme l'acide chlorocyanique, et ce qui le caractérise, c'est qu'il ne devient pas bleu, au moyen de l'acide sulfureux. Il est sans doute identique avec celui en lequel se change le bleu de Prusse, par une longue exposition à l'air.

« Puisqu'il se forme de l'ammoniaque pendant que le cyanogène agit sur le minium humide, il faut que l'eau soit décomposée ; mais dans ce cas, que devient son oxygène ? quelle est la nature de l'acide qui sature l'alcali ? se serait-il formé de l'acide cyanique ? cela ne paraît pas impossible, et je compte m'en assurer, en opérant plus en grand que je ne l'ai fait. En évaporant la dissolution ammoniacale dont j'ai parlé, j'ai obtenu un résidu déliquescent, qui m'a donné, par la distillation, du carbonate d'ammoniaque.

« Les combinaisons triples de l'acide hydrocyanique avec les bases, présentent des difficultés qui ne sont pas moins grandes que celles qui offrent ses combinaisons binaires. M. Porrett, pour expliquer leur permanence, admet l'existence d'un acide hydrocyanique particulier, dont l'oxyde de fer serait un des éléments, et qui aurait des propriétés neutralisantes très prononcées. Il cite, à l'appui de son opinion, une expérience très curieuse. En faisant plonger les deux fils de la pile voltaïque dans la dissolution de l'hydrocyanate de potasse et de fer, l'alcali seul s'est manifesté au pôle négatif ; l'acide hydrocyanique et l'oxyde

de fer se sont montrés au pôle positif. Je ne conteste point le résultat de cette expérience que je n'ai pas répétée ; mais suffirait-elle pour faire admettre l'opinion de M. Porrett, et n'est-il pas possible d'expliquer autrement, d'une manière satisfaisante, la permanence des hydrocyanates simples ?

« L'acide hydrocyanique est dégagé de sa combinaison avec la potasse, par l'acide carbonique, et lorsqu'à cette combinaison on ajoute de l'oxyde de fer, il faut le concours d'acides plus puissants pour le séparer. C'est une vérité reconnue de tout le monde, mais il faut remarquer que les hydrocyanates triples sont analogues aux sels triples ordinaires, dont la formation suppose une affinité réciproque entre les sels qui leur servent d'éléments. L'alumine en offre un exemple remarquable, car sa combinaison avec l'acide sulfurique est moins neutre et moins stable, que celle qu'elle forme avec cet acide et la potasse. Le fer, dira-t-on, n'est précipité de l'hydrocyanate triple de potasse, ni par les alcalis, ni même par les hydrosulfates qui le précipitent de toutes ses autres combinaisons, Mais la magnésie est bien précipitée par la potasse ou l'ammoniaque de ses combinaisons simples, et elle l'est plus, ainsi qu'une foule d'autres corps, lorsqu'elle est à l'état de sel triple. Admettra-t-on cependant que, combiné avec les acides, elle augmente leur propriété acidifiante, quand on sait, d'ailleurs, que la neutralité des sels neutres ne change pas la combinaison ?

« Nous avons vu que l'hydrocyanate de potasse est alcalin, et nous avons cherché à en assigner la cause. Cette alcalinité même annonce une tendance à former des combinaisons triples, lorsque ce sel sera en contact avec des combinaisons opposées, ayant déjà avec lui un élément commun. C'est ainsi que les hydrosulfates dissolvent un grand nombre de sulfures ; et si ces combinaisons étaient mieux étudiées, on trouverait sans doute qu'elles ont de grands rapports avec les hydrocyanates triples. . . . .

. . . .

« Pendant l'impression de ce Mémoire, j'ai fait quelques essais sur l'hydrocyanate triple de potasse et d'argent, que je vais communiquer, parce que je les crois propres à jeter du jour sur les hydrocyanates triples.

« J'ai préparé de l'hydrocyanate de potasse avec un excès d'acide, et en l'évaporant jusqu'à siccité je l'ai ramené à un terme constant de saturation, qui est le même que celui que l'on obtient en dissolvant le cyanure de potassium dans l'eau. Après l'avoir délayé dans une certaine quantité de ce liquide, je l'ai divisé en deux parties, et j'ai ajouté à l'une d'elles du cyanure d'argent récemment préparé et bien lavé ; la dissolution s'en est opérée rapidement ; mais l'alcalinité est restée sensiblement la même que celle de l'autre portion que j'avais conservée pour terme de comparaison. J'ai alors ajouté de l'acide hydrocyanique ; il s'est dissous une nouvelle quantité de cyanure d'argent, et la combinaison est devenue parfaitement neutre. Par l'évaporation, j'ai obtenu des lames hexagonales groupées confusément, qui sont très solubles dans l'eau ; leur dissolution précipite en blanc les sels de fer et de cuivre. L'hydrochlorate d'ammoniaque ne les trouble point ; l'acide hydrochlorique en dégage de l'acide hydrocyanique, et il se précipite du chlorure d'argent. L'acide hydrosulfurique y produit un changement analogue.

« Cette combinaison est évidemment de l'hydrocyanate triple de potasse et d'argent, et sa formation doit être entièrement analogue à celle des autres hydrocyanates triples.

« Or, on vient de voir que le cyanure d'argent, en se combinant avec l'hydrocyanate de potasse, ne diminuait point son alcalinité ; mais qu'à la faveur de la combinaison triple qui se forme, la potasse peut se saturer complètement d'acide hydrocyanique, tout comme on voit le gaz ammoniacal et le gaz carbonique former un sel neutre au moyen de l'eau, qui n'a cependant pas de propriétés saturantes, tandis que, sans la présence de ce liquide, ils ne produisent jamais qu'un sel alcalin ; tout comme on voit, enfin, un grand nombre d'oxydes former des combinaisons triples plus neutres et plus stables que leurs combinaisons binaires. Ainsi, la comparaison que j'avais faite des hydrocyanates triples avec les sels triples ordinaires me paraît parfaitement juste.

« Comme on ne peut douter que l'hydrocyanate de potasse et d'argent ne soit une combinaison de cyanure d'argent et d'hydrocyanate neutre de potasse, je pense que l'hydrocyanate de potasse et de fer est aussi une combinaison d'hydrocyanate neutre de potasse, et du sous-cyanure de fer que je crois combiné avec l'acide hydrocyanique dans le précipité blanc. On peut l'obtenir parfaitement neutre, et alors elle ne décompose point l'alun ; mais l'hydrocyanate de potasse, qui est constamment alcalin, y produit un précipité léger et floconneux qui est sans doute de l'alumine. C'est à ce même excès d'alcali qu'il faut attribuer la couleur ochreuse des précipités que forme l'hydrocyanate de potasse dans les sels de fer au maximum : ce sont des combinaisons de cyanure de fer, ou, pour ne pas trop m'avancer, de bleu de Prusse et d'oxyde de fer. En se servant d'un hydrocyanate parfaitement neutre, on n'obtient plus alors que des précipités bleus. Néanmoins, ils ont encore cette couleur, lors même que l'on emploie un hydrocyanate un peu alcalin, parce que les dissolutions de fer étant toujours acides, saturent l'excès d'alcali. Ainsi, le fait remarquable qui doit fixer l'attention des chimistes, et qui me paraît renverser la théorie que M. Porrett a embrassée après plusieurs autres chimistes, c'est que l'hydrocyanate de potasse ne peut devenir neutre qu'à la faveur de sa combinaison avec des cyanures.

« L'affinité du cyanure de fer pour l'hydrocyanate de potasse est au moins aussi grande que celle du cyanure d'argent, car, en faisant bouillir ce dernier avec une dissolution d'hydrocyanate de potasse et de fer, il ne m'a paru en être résulté aucun changement. »

Nous avons tenu à donner les principaux passages de l'important mémoire de Gay-Lussac, qui paraît aujourd'hui un peu vieilli, parce qu'il montre bien les idées que cet illustre chimiste s'était formé sur le cyanogène et ses combinaisons, dès qu'il eut découvert ce corps.

Gay-Lussac a très bien compris l'importance de la découverte du cyanogène ; vers la fin de son mémoire, il dit en effet : « On voit par les observations qui ont fait l'objet de ce Mémoire, que la connaissance du cyanogène ouvre un nouveau champ de recherches qui sera très long à parcourir.

« Ce gaz, en se combinant avec l'hydrogène, nous présente un exemple remar-

quable et jusqu'à présent unique d'un corps qui, quoique composé, joue le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux. Enfin il remplit une lacune en chimie, en nous offrant une combinaison d'azote et de carbone qui manquait encore... »

Paracyanogène. — Ce composé a été observé pour la première fois par Gay-Lussac dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur (Voir les passages cités de son Mémoire). Brown montra ensuite qu'on l'obtenait en plus grande quantité en chauffant le cyanure de mercure dans des tubes scellés. Mais c'est à MM. Troost et Hautefeuille qu'on doit les expériences les plus précises sur le paracyanogène et sur ses rapports avec le cyanogène.

Le paracyanogène se forme toujours lorsqu'on décompose par la chaleur le cyanure d'argent ou de mercure, en quantité d'autant plus considérable que la température à laquelle on opère la décomposition de ces sels est plus basse.

Le cyanogène chauffé en vase clos se transforme en paracyanogène; réciproquement, le paracyanogène solide chauffé à l'abri du contact de l'air émet, à partir de 500° environ, une vapeur qui est du cyanogène, et qui cesse de se produire dès qu'elle exerce sur le paracyanogène une pression déterminée. Cette tension de transformation varie avec la température et augmente en même temps qu'elle; mais elle est constante pour une température donnée. Le tableau suivant indique cette tension de transformation pour quelques températures :

Températures.	Tensions de transformations.
502°	54^{mm}
559°	123
575°	129
587°	157
599°	275
601°	318
629°	868
640°	1310

Chauffons en vase clos de paracyanogène, à la température de 599 degrés par exemple, il donnera naissance à du cyanogène jusqu'à ce que la pression de ce gaz soit égale à 275^{mm}, puis tout s'arrêtera. Si à ce moment on enlève le cyanogène formé au moyen d'une machine pneumatique, l'équibre sera rompu, et une nouvelle quantité de cyanogène prendra naissance, jusqu'à ce que la tension de celui-ci ait atteint de nouveau 275^{mm}. Faisons maintenant l'opération inverse, et, au lieu d'extraire du cyanogène, introduisons au contraire dans l'appareil une certaine quantité de ce gaz; la pression deviendra supérieure à 275^{mm}, le cyanogène se condensera et se transformera en paracyanogène, tant que la pression du gaz n'aura pas repris cette valeur de 275^{mm}, qui est la tension de transformation à la température de 599.

La transformation isomérique du paracyogène en cyanogène est donc tout à

ıparable à la transformation allotropique du phosphore rouge en phos-
lanc.
e fait encore, dans ce cas, suivant une loi analogue à celle qui régit la
ation d'un liquide ou la condensation d'une vapeur.
racyanogène est une poussière brune, insoluble dans l'eau, soluble dans
ulfurique concentré. On le prépare à l'état de pureté en chauffant en
s à 440°, pendant 24 heures, du cyanure de mercure. On ouvre ensuite
deux extrémités le tube dans lequel on a opéré, et on y fait passer,
tenant la température à 440°, un courant de cyanogène qui entraîne le
:.

CHAPITRE IX

Manganèse. — Chrome. — Cobalt. — Nickel. — Uranium.

MANGANÈSE

Depuis bien longtemps on se servait dans les verreries, à cause de sa propriété de blanchir le verre, d'un minéral de couleur brune ; on le désignait sous le nom de savon des verriers, de magnésie noire (*magnesia nigra*), ou de manganèse. Vargas, à la fin du XVI[e] siècle, dit « que le manganèse est de couleur de rouille noire, ne se fond point seul ; mais, qu'étant mêlé et fondu avec les éléments du verre, il communique à cette substance une couleur d'eau limpide et transparente ; qu'il purifie le verre vert ou jaune, et le rend blanc ; que les verriers et potiers se servent de ce demi-métal avec profit. » Cependant on ne connaissait rien de sa nature intime. Glauber, en 1656, et Waiz, en 1705, firent quelques expériences sur ce minéral, auquel les chimistes ne semblaient pas apporter grande attention. La plupart des minéralogistes le regardaient comme une mine de fer pauvre et réfractaire ; mais Pott, qui publia, en 1740, le premier examen chimique de cette substance, s'assura que souvent elle ne contient pas de fer ; aussi Cronstedt, la regarda t-il, dans son *Système de minéralogie*, qui parut en 1758, comme consistant principalement en une terre particulière. Rinman examina de nouveau ce minéral, en 1765 et 1770. Westfeld publia, en 1767, une dissertation sur la magnésie noire, dans laquelle il essaya de faire connaître ses parties constituantes ; mais ses expériences étaient si peu exactes que son ouvrage n'est qu'une série d'erreurs. Kaim fit connaître, à Vienne, les résultats des expériences qu'il avait faites pour prouver qu'on en pouvait extraire un métal différent de tous ceux qui alors étaient connus. C'était aussi l'opinion de Bergman. « Le minéral que l'on appelle *magnésie noire* ou *des verriers*, n'est presque autre chose que la chaux d'un nouveau métal, qu'il ne faut pas confondre avec la chaux ni avec la magnésie blanche. J'ai entrevu, il y a plusieurs années, que la magnésie noire devait contenir un métal différent des autres métaux connus, soit par sa pesanteur spécifique, soit par la propriété qu'elle a de teindre le verre, soit enfin parce qu'elle est précipitée par le prussiate de potasse ou alcali phlogistiqué, qui ne précipite que les métaux et non les terres. J'en avais tenté la réduction de plusieurs manières, mais toujours

sans succès ; car, ou la masse entière passait en scories, ou je n'obtenais que de très petits globules séparés et chargés de tant de fer, qu'ils étaient attirés par l'aimant. » Cette difficulté de fusion le porta à penser que le métal qu'il cherchait, avait beaucoup d'analogies avec le platine.

Engagé par Bergman, qui pressentait toute l'importance d'un pareil travail, Schéele entreprit une série d'expériences, suivie pendant trois années, sur la *magnésie noire*, et fit connaître en 1774, à l'Académie de Stockholm, le résultat de ses recherches, dans un Mémoire intitulé *De la manganèse et de ses propriétés*. Pendant le cours de ses expériences sur ce minéral, Schéele découvrit le chlore, la baryte, et peut-être l'oxygène ; il fut, en outre, conduit à le regarder comme la terre d'un métal particulier, différent de tous les autres. « Dans le Mémoire de Schéele, intitulé *De la manganèse et de ses propriétés*, dit M. Moissan, les expériences sont relatées avec une honnêteté scrupuleuse et rapportées dans un style d'une très grande simplicité. Schéele donne des faits, et rien de plus : peu d'explications, peu de théorie, mais quelle belle récolte de faits importants ! Dans un seul mémoire, Schéele caractérise le bioxyde de manganèse, démontre que ce composé est un oxyde métallique ; il découvre en même temps la baryte se trouvant comme impureté dans le minerai, et enfin il isole un nouvel élément, le gaz chlore. Cette étude du manganèse, faite par des mains expérimentées, conduit son auteur à la découverte de trois nouveaux corps simples : le chlore, le manganèse et le baryum. Un tel résultat a été rarement atteint. Et que l'on ne vienne pas dire qu'à cette époque tout était à faire. On verra par le passage suivant de Bergman que le bioxyde de manganèse était étudié à la même époque par d'autres chimistes qui n'ont pas su en découvrir la véritable nature.

« Voici les remarques faites par Bergman en présentant le mémoire de Schéele à l'Académie des sciences de Stockholm :

« M. Schéele, après avoir examiné la composition du spath fluor, entreprit, à ma prière, des recherches sur le manganèse ; et l'excellent mémoire qu'il a envoyé à l'Académie contient les expériences multipliées, et la plupart très délicates, qui l'ont occupé pendant trois ans. Je lui ai mandé, depuis, que M. Sage donnait la manganèse pour un mélange de cobalt et de zinc minéralisé par l'acide muriatique ; il a fait sur-le-champ différentes expériences, mais dont aucune n'a pu lui donner le plus léger indice d'une pareille composition.

« Presque tous les minéralogistes placent la manganèse dans les mines de fer. Pott, le premier, trouva par hasard qu'elle contenait du fer, et Cronstedt ensuite la classa parmi les terres. Il faut avouer cependant que plusieurs phénomènes indiquent assez clairement ses propriétés métalliques.

« Aucune espèce de terre pure ne colore le verre, et toutes les chaux métalliques le colorent. Le manganèse a bien plus de rapports avec celles-ci, à n'en juger que par sa pesanteur et sa grande affinité avec le phlogistique ; mais l'expérience suivante me confirme de plus fort dans cette opinion.

« On sait que l'alcali fixe peut être presque complètement neutralisé, en le traitant par la voie sèche avec le sang desséché, ou, ce qui réussit encore mieux, avec le bleu de Prusse par la voie humide. Cela provient à la vérité du phlogistique ; mais un acide animal paraît en être la cause principale ; du

moins est-il certain que lorsqu'on emploie du bleu de Prusse, il y a une effervescence sensible, et la dissolution se cristallise régulièrement. Cet alcali ainsi transformé et dissous dans l'eau, est ce qu'on appelle liqueur prussienne; elle précipite tous les métaux dissous dans les acides, mais pas le moindre atome des terres, si ce n'est qu'il y eût excès d'alcali, à quoi l'on remédie par du vinaigre distillé. Si donc on éprouve une dissolution de manganèse avec cet alcali, il se précipite sur-le-champ une terre légère d'un gris jaunâtre, qu'aucun acide minéral ne peut dissoudre : deux circonstances qui n'ont lieu qu'avec les métaux et qui indiquent ici clairement la qualité du précipité. Mais, quel est le métal que contient la manganèse ? c'est ce qui n'est pas aussi aisé à déterminer. La dissolution de cobalt ne perd pas sa couleur par l'addition du sucre ou d'une autre substance phlogistique, et le zinc ne colore pas les acides; conséquemment il n'y a aucun de ces métaux dans la manganèse, qui, de plus, n'a point de rapport avec toutes les autres terres métalliques connues. Cependant j'ai bien des motifs d'y soupçonner le platine ou or blanc dont la terre n'est pas connue jusqu'ici, ou un nouveau métal qui lui ressemble, du moins par la propriété de résister à la fusion. Il y a pour ces recherches bien des expériences à faire, qui, si elles fortifient mes conjectures, rendront le manganèse encore plus intéressante. » (*Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm*, année 1774).

En chauffant un mélange de nitre et de manganèse, Schéele découvrit le *caméléon minéral*. « La manganèse pulvérisée, dit-il, mêlée avec le nitre et poussée à un grand feu dans un creuset, dégage l'acide du nitre, et s'unissant avec son alcali, forme une masse d'un vert sombre, qui se dissout dans l'eau et la colore en vert..... Dans cette dissolution la manganèse n'est que très faiblement unie avec l'alcali; car l'eau seule la précipite. Ce mélange paraît d'abord violet, puis rouge..... Le même effet a lieu lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide à la dissolution, ou qu'on l'expose quelques jours à l'air libre; car alors cet alcali caustique attire l'acide méphitique (acide carbonique). »

Gahn, qui avait fait des expériences, de son côté, sur le même minéral, parvint à isoler le manganèse, par le procédé suivant. Il enduisit l'intérieur d'un creuset de poussière de charbon humectée d'eau; il mit dans ce creuset un peu du minéral dont il forma une boule avec de l'huile, puis le remplit de poussière de charbon. Il luta un autre creuset sur celui-ci, et exposa le tout pendant environ une heure à une chaleur très intense. Il trouva au fond du creuset un bouton métallique, ou plutôt un certain nombre de petits globules métalliques, dont le poids correspondait aux 0,33 de celui du minéral employé.

Le manganèse fut ensuite l'objet de recherches plus étendues. Champy est le premier qui ait extrait le manganèse des oxydes de manganèse de Romanèche, et qui l'ait obtenu sous la forme de culot bien formé. Ilsemen, en 1782, a publié, dans le *Journal de Crell*, une série d'expériences sur ce métal. Engestroem et Rinman ont donné, dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm, des détails sur plusieurs mines de manganèse, et ont confirmé tous les résultats de Schéele. Enfin signalons encore les recherches de Hielm, en 1785, de Bindheim, en 1789, de John, en 1807, sur l'oxyde de manganèse natif, sur le manganèse, et sur ses combinaisons.

CHROME

.ehmann, dans une lettre adressée à Buffon en 1766, donna, le premier, la des-)tion d'un minéral d'un beau rouge, avec une nuance de jaune, cristallisé en smes, qui se trouvait dans la mine de Beresof, près d'Ekaterimbourg en érie. Ce minéral, connu sous le nom de *plomb rouge de Sibérie*, était alors em-yé en peinture ; mais depuis longtemps il est devenu très rare. Peu après, las l'examina et le considéra comme un composé de plomb, d'arsenic et de fre. Macquart, qui avait été envoyé, en 1783, en expédition minéralogique is le nord de l'Europe, en rapporta une certaine quantité à Paris, où il en l'analyse, en 1789, en collaboration avec Vauquelin. Ces deux chimistes an-acèrent que c'était un composé d'oxyde de plomb suroxygéné, de fer et d'alu-ne. De son côté, Bindheim, de Moscou, assurait y avoir trouvé de l'acide lybdique, du nickel, du cobalt, du fer et du cuivre.

C'est cette discordance dans le résultat des analyses qui engagea Vauquelin aire, en 1797, de nouvelles recherches sur ce minéral. Il trouva que c'était composé d'oxyde de plomb et d'un acide à base métallique inconnu jusqu'a-rs. Il fut amené à cette découverte par les expériences suivantes :

« 1° J'observai, dit-il, qu'en faisant bouillir le plomb rouge, réduit en poudre, ec deux parties de carbonate de potasse, le plomb se combinait avec l'acide rbonique de la potasse, et que cet alcali se trouvait uni ensuite avec un acide rticulier qui lui donnait une couleur jaune orangé, et la propriété de fournir s cristaux de la même couleur;

« 2° Que cette nouvelle combinaison était décomposée par les acides miné-ux, et qu'en faisant ensuite évaporer la liqueur dans laquelle on avait opéré décomposition, on obtenait, d'une part, le sel formé par l'acide minéral outé ; et de l'autre, l'acide du plomb rouge, sous la forme de prismes allongés une couleur de rubis ;

« 3° Que la combinaison de l'acide du plomb rouge avec la potasse formait, ec le nitrate de mercure, un précipité d'un rouge de cinabre ; avec le nitrate e plomb, un sédiment d'un jaune orangé ; avec le nitrate de cuivre, un préci-ité d'un rouge maron, etc. ;

« 4° Que cet acide, isolé, devenait vert par le contact de la lumière, par la dis-olution d'étain et de la plupart des métaux ;

« 5° Que le même acide, soit libre, soit en combinaison, se combinait au bo-ax, au sel microcosmique, au verre, et leur communiquait une belle couleur erte d'émeraude. »

Le Conseil des mines ayant fourni à Vauquelin une assez grande quantité de plomb rouge, il continua ses recherches et parvint à isoler le métal particulier, contenu sous forme d'acide, dans ce minéral (1798).

Après avoir précipité le plomb par l'acide chlorhydrique, il fit évaporer la liqueur filtrée pour obtenir l'acide métallique mis en liberté. Il mit 72 parties

de cet acide dans un creuset de charbon placé dans un creuset de terre rempli de poussière de charbon, et chauffa pendant une demi-heure à un feu de forge. Après l'opération, il trouva dans le creuset de charbon une masse métallique d'un blanc gris, formée d'aiguilles entrelacées les unes dans les autres, et qui pesait 24 parties.

Sur l'avis de Fourcroy et d'Haüy, Vauquelin donna à ce nouveau métal le nom de chrome (de χρωμα, couleur), parce que ses combinaisons sont toutes plus ou moins colorées.

Les expériences de Vauquelin furent répétées et confirmées par Klaproth, par Gmelin et Mussin-Puschkin.

En 1819, Vauquelin publia un second mémoire sur le chrome, dans lequel il a examiné les propriétés de l'acide chromique, et décrit plusieurs de ses combinaisons.

Plus tard, Berzélius s'occupa de déterminer la composition des oxydes de ce métal.

COBALT

Quelques-unes des pierres bleues artificielles fabriquées par les Egyptiens, et désignées sous le nom de *chesbet* ou *chesteb*, sont à base de cobalt comme l'a dit le Dr Hœfer : « Les pierres bleues figurent des scarabées, des perles, et nous paraissent avoir été obtenues par la fusion d'une masse vitreuse opaque avec l'oxyde de cobalt. Ce qu'il y a de certain, c'est que ce ne sont pas des pierres naturelles ». Les analyses de Clemmer ont prouvé qu'Hœfer avait raison. Davy a reconnu que certains verres bleus grecs et romains étaient colorés par l'oxyde de cobalt. Théophraste semble même parler explicitement du bleu de cobalt, sous le nom de bleu mâle. (Berthelot, *Origines de l'alchimie*).

Le mot *cobalt* se trouve pour la première fois dans les écrits de Paracelse; mais il n'est pas certain qu'il ait voulu désigner ainsi le métal qui porte aujourd'hui ce nom. Il dit cependant que c'est un métal qui a la couleur du fer, qu'il est sans éclat, et qu'il ne se laisse guère travailler.

Quoi qu'il en soit, on employait depuis le seizième siècle, dans plusieurs contrées de l'Europe, pour donner au verre une coloration bleue, un minéral gris très pesant, dont on ignorait la composition. Preussler, en 1571, Jenitz et Harren, en 1575, établirent les premières manufactures de verre de cobalt en Bohême et en Saxe.

Le cobalt métallique aurait été connu, suivant M. Berthelot, avant le treizième siècle. « En effet, dit cet éminent chimiste, on dit dans le *Lexicon Alchemiæ Rulandi*, ouvrage publié à Francfort, en 1612, p. 271, un texte latin, suivi d'un texte allemand équivalent, dont voici la traduction : « Kobolt, kobalt ou collet : c'est une matière métallique, plus noire que le plomb ou le fer, grisâtre, ne possédant pas l'éclat métallique ; elle peut être fondue ou laminée (au marteau). » Puis viennent des indications relatives au minerai, exprimé par le même nom. « C'est un

ufre donnant des fumées, et sa fumée entraîne le bon métal. C'est aussi une admie fossile d'où l'on tire un airain utile en médecine, etc. » La première hrase désigne évidemment le cobalt impur, l'un de ces demi-métaux dont randt reprit plus tard l'étude. Observons que les alchimistes du moyen-âge aitaient les minerais métalliques par les mêmes procédés de grillage, réducon et fonte que les modernes, et dès lors ils ont dû obtenir les mêmes métaux; ais ils n'avaient pas nos règles scientifiques pour les purifier, les définir et s distinguer avec exactitude. Le cobalt et le nickel ont dû être confondus soit avec le fer, soit avec le cuivre et ses alliages. »

En 1742, Brandt examina le minéral employé, et il y découvrit un métal nouveau. Sa propriété de produire un smalt bleu est due selon lui précisément à la présence de ce métal, ou, comme il l'appelle, de ce demi-métal, qu'il parvint à extraire de sa mine par la voie sèche, et auquel il donna le nom de *cobalt*, du nom du minerai qui le contenait. Ce nom paraît dérivé de *cobalus*, nom d'un esprit qui, suivant les notions superstitieuses de ce temps là, fréquentait les mines, détruisait les travaux des mineurs, et leur causait souvent beaucoup de peines inutiles. Aujourd'hui encore, dans beaucoup de contrées de l'Allemagne, kobolt signifie *lutin*. Autrefois, dans les églises d'Allemagne, on avait coutume à l'office de prier Dieu à l'effet de préserver les mineurs et leurs travaux des *kobolts* et *esprits*. « On avait, dit Hœfer, longtemps considéré le minerai employé dans les verreries pour colorer le verre en bleu, comme un minerai de cuivre; mais tous ceux qui jusqu'alors avaient essayé d'en retirer ce métal, avaient échoué dans leurs tentatives. C'est probablement ce qui fit, dès l'origine, donner à ce minerai le nom d'esprit trompeur, de *cobalt*. »

Lehman, dans sa *Cadmicologie* publiée en 1761, donne de grands détails sur l'histoire et les propriétés de ce métal. Bergman, en 1780, confirma, dans plusieurs dissertations la découverte de Brandt, et y ajouta quelques faits.

On ne s'occupa presque plus de ce métal pendant longtemps. En 1798, Tassaert publia, dans les *Annales de chimie*, un mémoire sur le cobalt, et, en 1800, on entreprit à l'École des Mines un travail suivi ayant pour but d'obtenir le cobalt parfaitement pur, et d'en reconnaître les propriétés. En 1802, Thénard fit sur ce métal une nouvelle série d'expériences, qui répandirent de grandes lumières sur ses combinaisons avec l'oxygène. Proust, en 1806, publia une suite d'expériences sur le même sujet.

NICKEL

Le nickel a été employé par les Chinois, dans leur alliage connu sous le nom de *pacfong*, bien avant que ce métal ait été découvert en Europe.

On trouve, dans différentes contrées de l'Allemagne, un minéral pesant, d'un brun rougeâtre, qui a de la ressemblance avec le cuivre. En l'exposant à l'air, il y perd peu à peu son éclat, devient d'abord brunâtre, et finit par se couvrir de taches vertes. On le prenait pour une mine de cuivre; mais comme on ne pouvait parvenir à extraire la plus petite quantité de ce métal, les mineurs lui

donnèrent le nom de *kupfernickel* (nickel arsénical) ou *faux-cuivre*. C'est Hierne qui, dans son ouvrage sur l'art de découvrir les métaux, publié en 1694, parla, pour la première fois, de ce *kupfernickel* ; il le considérait comme une espèce de cobalt ou d'arsenic mêlé de cuivre. Cramer et Henckel le regardaient comme analogue aux minerais cuivreux et arsénicaux, quoiqu'ils n'aient pu en retirer de cuivre. On continua à croire que le kupfernickel était un minerai de cuivre jusqu'en 1751 et 1754, époque à laquelle Cronstedt annonça, dans les Mémoires de l'Académie de Stockholm, qu'il contenait un métal nouveau, auquel il donna le nom de *nickel*, abréviation du mot *kupfernickel*. Il obtint le régule de nickel par la calcination et la réduction des cristaux verts que forme le kupfernickel exposé à l'air et traité par l'eau. « Ce sel ou ce vitriol, dit-il, après avoir été calciné, donne un colcothar ou résidu d'un gris clair, qui, fondu avec trois parties de flux noir, donne un régule de 50 livres au quintal. Ce régule est jaunâtre à l'extérieur, mais dans l'endroit de la fracture il est de la couleur de l'argent avec des couleurs changeantes, et composé de petites lames assez semblables à celles du bismuth. Il est dur et cassant, n'est que faiblement attiré par l'aimant ; la calcination le met dans l'état d'une poudre noire; ces deux propriétés viennent du fer qui a passé dans le vitriol. Ce régule se dissout dans l'eau-forte, dans l'eau régale et dans l'esprit de sel ; il donne une couleur d'un vert très vif au dissolvant, et il s'y précipite une poudre noire, qui, soufflée avec le chalumeau des émailleurs, donne des signes du phlogistique et de la partie métallique qu'il contient..... »

Cronstedt, comme on le voit, croyait que le nickel n'était magnétique que parce qu'il renfermait une certaine quantité de fer. Quoique les sels de cuivre donnent aussi une coloration verte au dissolvant, il sut parfaitement distinguer les caractères particuliers du nickel en dissolution ; il remarqua, en effet, que le fer et le zinc précipitent le cuivre de toutes ses dissolutions, tandis que ces deux métaux sont sans action sur les solutions de nickel.

En 1754, Cronstedt obtint le nickel en mélangeant le résidu du grillage du kupfernickel avec du flux noir, et en soumettant le mélange, contenu dans un creuset et recouvert de sel marin, à un feu de forge assez violent pour le fondre. Il étudia les propriétés de ce métal, et en conclut qu'il était différent de tous ceux qu'on connaissait alors.

Les chimistes suédois et le plus grand nombre des chimistes adoptèrent cette opinion.

Cependant Sage et Monnet affirmèrent que le métal de Cronstedt n'était qu'un mélange de différents métaux connus, c'est-à-dire de cobalt, d'arsenic, de fer et de cuivre, qu'on pouvait séparer les uns des autres par les méthodes ordinaires.

Ces assertions engagèrent Bergman à entreprendre une série d'expériences sur ce métal, afin de l'obtenir dans un état de pureté parfait ; Cronstedt, en effet, n'avait préparé que du nickel impur, contenant une certaine quantité de cobalt, de fer et d'arsenic. Les expériences de Bergman furent publiées en 1775, et confirmèrent complètement les résultats énoncés par Cronstedt. Bergman montra que le nickel possède des propriétés particulières, qu'il ne peut être ré-

duit en aucun autre métal, ni formé artificiellement par aucune combinaison de métaux ; il en conclut donc qu'il devait être considéré comme un métal particulier. Ce fut Arwidson, son élève, qui soutint, sous forme de thèse, les opinions de Bergman, à l'Université d'Upsal, en 1775. Le résultat général de ce travail est que le nickel, qui ne contient pas un atome de cuivre, est ordinairement allié avec le cobalt, l'arsenic et le fer ; qu'on ne peut l'en séparer qu'avec les plus grandes difficultés ; mais que, malgré l'impossibilité de le purifier complètement, il a tant de propriétés différentes de celles de tous les autres métaux, et ses propriétés vont tellement en s'accentuant, à mesure qu'on le purifie, qu'il est impossible de ne pas le regarder comme un métal distinct et parfaitement déterminé.

Les premières expériences, après celles de Bergman, sur la purification du nickel, furent faites à Paris, à l'Ecole des Mines ; Fourcroy en a publié un extrait.

En 1804, Richter fit paraître un Mémoire sur le nickel ; en 1811, Tupputi publia, dans les *Annales de Chimie*, une série d'expériences qu'il avait faites sur ce métal. A la même époque, Rothoff donna la composition de ses oxydes. Berthier s'occupa aussi du nickel, et fit connaître quelques-unes de ses propriétés.

Jusqu'à ces derniers temps, le nickel était resté un métal relativement peu abondant et dont le prix assez élevé empêchait de l'employer à de nombreux usages ; mais M. Jules Garnier, ayant découvert, à la Nouvelle-Calédonie, des gîtes très importants d'hydro-silicate de nickel et de magnésie, il en résulta une révolution complète dans la métallurgie de ce métal. Aujourd'hui le prix du nickel a baissé beaucoup ; aussi ce métal est-il de plus en plus employé.

URANIUM

Au mois d'octobre 1789, une lettre de Crell, insérée dans le *Journal de physique*, apprit aux chimistes français que Klaproth venait de découvrir, dans la *pech-blende* et le *glimmer* de Saxe, un nouveau *demi-métal*, qu'il avait nommé *uranite*, d'*Uranus*, nom donné par Bode à la nouvelle planète découverte par Herschell. Elle annonçait que ce métal était plus difficile à réduire que le manganèse, que sa couleur externe était grise, mais qu'à l'intérieur elle tirait sur le brun clair ; que sa pesanteur spécifique était égale à 6,44, son éclat peu considérable, sa dureté médiocre, que son oxyde donnait, au moyen d'un fondant, une couleur orangée foncée à la porcelaine, etc.

La *pech-blende*, dans laquelle Klaproth venait de découvrir ce nouveau métal, se trouve en Bohême, à Joachimsthal, et dans les montagnes de la Saxe, à Johann-Georgenstadt. Induits en erreur par le nom de ce minéral, les minéralogistes le considérèrent comme une mine de zinc, jusqu'à l'époque où Werner jugeant, par sa texture, sa dureté et sa pesanteur spécifique, que ce n'était pas une blende, le rangea parmi les mines de fer. Depuis on soupçonna qu'il contenait du tungstène, et cette conjecture paraissait confirmée par les expériences

de quelques minéralogistes allemands, publiées dans le *Journal des Mineurs*, lorsque Klaproth le soumit à l'analyse.

En 1790, la dissertation de Klaproth sur l'uranium fut insérée dans le *Journal de physique*. Après avoir soumis la *pech-blende* aux différents réactifs, et s'être ainsi assuré que les réactions qu'elle donnait indiquaient l'existence d'un corps nouveau, Klaproth résolut d'isoler le métal qu'elle renfermait. « Les alcalis, dit-il, précipitent en jaune la substance métallique de la *pech-blende* dissoute dans les acides, ce qui est encore un de ses caractères particuliers...... Voyant que les flux alcalins et vitreux ne pouvaient opérer la réduction de cette substance métallique, j'ai résolu de la traiter par les combustibles, comme l'on fait pour les essais de manganèse. Pour cela j'ai broyé 120 grains d'oxyde jaune avec de l'huile de lin ; j'en ai fait une pâte, puis j'ai fait brûler l'huile, dans un têt, à une douce chaleur. Il est resté 85 grains d'une poudre noire très pesante, que j'ai mise dans un creuset de charbon, et exposée au feu du fourneau de porcelaine. Dans un autre creuset apprêté de même, j'ai mis de l'oxyde de manganèse, au même degré de feu. Les deux creusets étant retirés du fourneau, j'ai trouvé dans le dernier l'oxyde de manganèse parfaitement bien réduit. Dans le premier, j'ai trouvé l'oxyde de la pech-blende sous forme d'une masse noire très lourde, adhérente faiblement ensemble, se laissant écraser facilement en poussière, d'un noir brun, qui avait cependant un peu de brillant métallique.

« J'en ai mis un peu dans l'acide nitrique ; la dissolution s'est faite vivement, le mélange s'est échauffé beaucoup, et il s'en est dégagé une grande quantité de gaz nitreux. Ce phénomène m'a convaincu que quoique la masse ne fût pas fondue, il y avait eu pourtant une réduction de l'oxyde, mais que cette substance métallique exigeait, pour se fondre, un degré de feu plus violent que l'oxyde de manganèse.

« Afin de m'assurer si cet oxyde métallique, réduit jusqu'à ce point, ne fondrait peut-être pas plus facilement, j'ai mis le restant dans un creuset de charbon, et l'ai recouvert de borax calciné, après quoi j'ai rempli le restant de poussière de charbon ; j'ai bien luté le couvercle du creuset extérieur qui était d'argile, et l'ai exposé au plus fort feu du fourneau de porcelaine. Mon attente ne fut pas tout-à-fait trompée, car j'ai obtenu une masse adhérente, qui consistait en petits globules métalliques agglutinés, dont l'adhésion n'était cependant pas forte, car la masse paraissait très poreuse. La couleur de cette matière métallique était d'un gris foncé ; mais découverte à la lime, elle était brune...... »

Le nom d'*uranite*, primitivement donné à cette substance métallique par Klaproth, fut ensuite changé par lui en celui d'*urane*.

Quelques années plus tard, Richter, par la calcination à un violent feu de forge d'un mélange d'oxyde d'uranium et de sang de bœuf desséché, obtint un régule aggloméré, mais non fondu, gris d'acier, cassant, présentant à la surface quelques indices de cristallisation en aiguilles, et dont la densité était de 9 environ. Il est peu probable, vu la grande stabilité du protoxyde d'uranium, que Richter ait obtenu, par ce moyen, le métal réduit.

Arfwedson, en 1823, montra que l'oxyde vert d'uranium, qu'on regardait

alors comme le composé le moins oxygéné de ce métal, pouvait être réduit par l'hydrogène en donnant de l'eau et une poudre brune. Cette poudre brûle à l'air et régénère l'oxyde vert. Arfwedson la regardait comme le radical métallique, et cette opinion fut généralement adoptée jusqu'en 1840, époque à laquelle M. Péligot découvrit un chlorure anhydre dont la composition était incompatible avec les données admises jusqu'alors : 100 parties de ce chlorure fournissaient, en effet, de 108 à 111 parties de ses éléments constituants, ces derniers étant isolés par les procédés ordinaires. « En présence de ce résultat impossible, dit M. Péligot, on est forcé d'admettre que l'eau, en agissant sur ce corps, est décomposée. En même temps que son hydrogène s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, son oxygène produit avec le radical métallique de ce chlorure un oxyde particulier que l'hydrogène et le charbon ne peuvent pas réduire; c'est cet oxyde qu'on a considéré jusqu'à présent comme étant l'urane métallique, puisque c'est par le charbon ou par l'hydrogène que ce corps a toujours été préparé. »

M. Péligot montra alors que le protochlorure d'uranium, qu'il venait de découvrir, chauffé avec du potassium, donnait une substance métallique très différente de ce qu'on avait pris jusque là pour le métal réduit, à laquelle il donna le nom d'*uranium*.

« Pour produire le protochlorure d'uranium, dit M. Péligot, on fait passer un courant de chlore bien desséché sur un mélange intime de parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon.

« Le tube de verre qui contient le mélange doit être peu fusible; il est placé sur la grille horizontale qui sert pour les analyses organiques; le mélange en occupe la moitié et se trouve dans la portion la plus rapprochée de l'appareil qui fournit le chlore; il convient d'entourer de clinquant cette portion du tube, afin de pouvoir la soumettre à une température plus élevée.

« Comme il est presque impossible d'introduire dans ce tube le mélange d'oxyde d'uranium et de charbon dans un état absolu de siccité, parce que son état de division le rend très hygroscopique, on le dessèche dans le tube lui-même, qu'on chauffe doucement sous l'influence d'un faible courant d'air ou de chlore sec ; quand l'eau cesse de se dégager, on élève la température jusqu'au rouge et on accélère le dégagement du chlore; le chlorure d'uranium se produit aussitôt et apparaît sous la forme de vapeurs rouges qui viennent se condenser dans le tube à une petite distance de la portion chauffée ; on obtient des octaèdres d'une grande régularité, doués d'une sorte d'éclat métallique et d'une couleur noire ou verte, selon qu'ils sont plus ou moins volumineux; en même temps, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. »

Le chlorure d'uranium a pour composition :

Chlore.	37,1
Uranium	62,9
	100,0

« Les circonstances de la formation du chlorure d'uranium et les résultats de son analyse plaçant désormais ce métal à côté du magnésium, de l'alumi-

nium et des autres métaux terreux, ajoute M. Péligot, l'analogie indiquait la route à suivre pour sa préparation : l'uranium se produit en effet par la décomposition de son chlorure par le potassium.

« On procède comme pour la préparation du magnésium : on chauffe, dans un petit creuset de platine, un mélange de deux parties environ de chlorure d'uranium et d'une partie de potassium ; l'affinité du premier de ces corps pour l'eau, et celle du second pour l'oxygène, obligent à les introduire rapidement dans le creuset, duquel on assujettit le couvercle au moyen de fils de fer ou de platine.

« Sous l'influence d'une chaleur assez faible, produite par une lampe à alcool, la réaction se détermine brusquement ; elle a lieu avec une si grande intensité, que le creuset tout entier devient incandescent, et qu'une partie des produits se trouve volatilisée ou projetée par la température très élevée qui se développe ; il convient, afin de préserver l'opérateur de l'atteinte du potassium enflammé, de placer le petit creuset dans un autre plus grand, et aussi de retirer la lampe à alcool aussitôt que la réaction commence, sauf à chauffer ensuite fortement, soit pour volatiliser l'excès de potassium, soit pour donner, par la fusion du chlorure de ce métal, plus de cohésion à l'uranium qui vient d'être mis en liberté. Il est prudent, en outre, de ne pas opérer sur plus de 8 à 10 grammes de mélange ; autrement on risque de déchirer, par l'explosion violente qui se produit quelquefois, les parois du creuset de platine.

« En traitant par l'eau froide les produits refroidis de cette réaction, le chlorure de potassium se dissout ; il se dégage un peu d'hydrogène qui provient de la décomposition de l'eau soit par le potassium, si ce métal a été employé en excès, soit par le sous-chlorure d'uranium si le potassium a réagi d'une manière incomplète ; en même temps on obtient l'uranium.

« Ce métal, ainsi préparé, est en partie à l'état de poudre noire, en partie à l'état aggloméré : en détachant avec quelque soin les portions qui adhèrent aux parois du creuset, on obtient des plaques d'un éclat métallique comparable à celui de l'argent ; elles peuvent être limées, et elles sont douées d'une certaine malléabilité ; ces portions métalliques ont subi évidemment, pendant la réaction, un commencement de fusion. »

CHAPITRE X

Antimoine. — Bismuth. — Etain. — Titane.

ANTIMOINE

Le sulfure d'antimoine était certainement connu des anciens. Dioscoride l'appelait στιμμί : « Il est, dit-il, rayonné, friable, et se divise facilement en morceaux. Etant calciné avec du charbon et de la farine, à une chaleur suffisante, il prend l'aspect du plomb. »

Il le nommait encore πλατυόφθαλμον (*qui agrandit les yeux*) et γυναικεῖον (*utile aux femmes*), parce qu'il était employé, comme du reste il l'est encore aujourd'hui par les femmes d'Orient, pour noircir et agrandir les sourcils. Pline lui donne le nom de *stibium*, et dit qu'on le rencontre dans les mines d'argent.

L'antimoine métallique était connu aussi des anciens, ainsi que nous l'apprend M. Berthelot dans son *Introduction à la chimie des anciens*. Voici ce que dit cet éminent chimiste d'un fragment de vase, provenant des fouilles de Tello et conservé au musée du Louvre : « Le fragment représente une portion d'un cordon circulaire cylindrique de 7 à 8 mm. de diamètre, qui formait l'orifice d'un vase moulé, préparé par fusion et coulage. On voit encore une partie de la gorge qui séparait ce cordon du corps du vase proprement dit. La forme en est très simple et sans aucuns linéaments délicats ni inscription. La surface est couverte d'une très légère patine, d'un noir jaunâtre. La masse est formée par un métal brillant, dont la cassure présente des cristaux volumineux et miroitants. La matière même est très dure, mais fragile. D'après l'analyse, elle est constituée par de l'antimoine métallique, sensiblement pur et ne renfermant à dose notable ni cuivre, ni plomb, ni bismuth, ni zinc, mais seulement quelques traces de fer. La patine paraît être un oxysulfure formé par l'action des traces d'hydrogène sulfuré qui existent dans l'atmosphère.

« L'existence d'un fragment brisé de vase moulé en antimoine pur a quelque chose de singulier ; car l'industrie actuelle n'emploie pas ce métal pur à un semblage usage, quoiqu'elle se serve fréquemment de ses alliages, et je n'ai vu aucun autre exemple analogue dans les ustensiles, soit du temps présent, soit des temps passés...

« C'est d'ailleurs une circonstance extrêmement curieuse que la trouvaille authentique d'un tel fragment travaillé d'antimoine, faite à Tello, lieu demeuré inhabité depuis le temps des Parthes, et qui renferme les débris de la plus vieille civilisation chaldéenne. L'antimoine, en effet, est réputé ne pas avoir été connu des anciens, et avoir été découvert seulement au XVe siècle. »

M. Berthelot, après avoir rappelé que les anciens connaissaient parfaitement le sulfure d'antimoine, cite le passage suivant de Dioscoride, reproduit par Pline, qui indique bien que l'antimoine était connu aussi des Romains : « On brûle ce minéral (sulfure d'antimoine) en le posant sur des charbons et en soufflant jusqu'à l'incandescence ; si l'on prolonge le grillage il se change en plomb. » Ces observations, fait remarquer M. Berthelot, répondent à des phénomènes bien connus des chimistes. En effet, le grillage ménagé de sulfure d'antimoine, surtout en présence du charbon, peut aisément le ramener à l'état d'antimoine fusible et métallique, que Pline et ses contemporains confondaient, au même titre que tous les métaux noirs et facilement fusibles, avec le plomb.

L'antimoine métallique a été décrit sous le nom de *régule d'antimoine* par Basile Valentin, vers la fin du XVe siècle, comme un corps déjà connu, et cependant, au XVIe siècle, on le confondait encore, comme le faisait Libavius, avec le bismuth.

« Dans son *Currus triumphalis antimonii* (Char triomphal de l'antimoine), Basile Valentin, dit Hœfer, est tellement enthousiasmé du sujet qu'il traite qu'il appelle l'antimoine, qui avait été jusqu'alors à peine indiqué par les auteurs, l'une des sept merveilles du monde. Il promet avec cette substance richesse et santé, et fait une violente sortie contre les médecins et les apothicaires de son temps. Il signale, à différentes reprises, les propriétés vénéneuses des préparations antimoniales ; et il ajoute qu'en médecine l'antimoine sert à purifier le corps humain, tout comme en chimie on l'emploie pour purifier l'or.

« B. Valentin semble connaître la composition de l'antimoine naturel (sulfure d'antimoine) quand il dit que cet antimoine renferme beaucoup de soufre, et qu'il est susceptible de changer de couleur. Il connaissait les différents oxydes (chaux) d'antimoine, obtenus soit par la simple calcination, soit par la déflagration de l'antimoine avec du nitre, ou avec un mélange de nitre et de tartre. Il connaissait aussi le verre d'antimoine, obtenu par la fusion de l'antimoine naturel dans des vases de terre, le soufre doré et le kermès.

« On pulvérise, dit-il, l'antimoine (sulfure d'antimoine) ; on le fait ensuite
« bouillir pendant deux heures dans une lessive concentrée de cendres de
« chêne (carbonate de potasse) ; enfin on y ajoute du vinaigre et on filtre. L'an-
« timoine devient ainsi d'un beau rouge. »

« Dans le *Char triomphal de l'antimoine*, on trouve aussi l'indication du vin stibié, et des traces de la préparation de l'émétique, dont l'invention est à tort attribuée à Hadrien de Mynsicht.

« L'huile ou le beurre d'antimoine (*Spiesglasœl*), dont il est question dans le même traité, se préparait directement en traitant l'antimoine par l'esprit de sel, ou en le chauffant avec du sublimé corrosif, du sel commun et de l'argile. »

L'origine du mot antimoine vient, dit-on, d'une circonstance assez singulière. Basile Valentin, qui savait extraire l'antimoine de son sulfure, ayant vu des porcs acquérir un embonpoint extraordinaire pour avoir mangé le résidu d'une de ses opérations sur l'antimoine, s'imagina que ce métal pourrait rétablir la santé des moines de son monastère, exténués par les jeûnes et les mortifications. Mais l'administration de ce nouveau remède fut fatal aux religieux, qui périrent en grand nombre ; de là le nom d'*antimoine*.

Voici ce que dit, à ce sujet, M. Berthelot :

« L'origine du nom de l'antimoine est des plus controversée. Il ne convient pas de s'arrêter ici à l'étymologie puérile d'après laquelle le nom aurait été donné au métal par suite de son action vénéneuse sur les moines d'un couvent. Ce nom est également fort antérieur au personnage mythique appelé Basile Valentin, auquel on attribue parfois la découverte de ce corps, et sous le nom duquel nous sont parvenus divers ouvrages (*Char triomphal de l'antimoine*, *Haliographie*, etc.), lesquels ne paraissent pas antérieurs au XVI[e] siècle. Le sulfure d'antimoine d'ailleurs était connu des anciens sous le nom de *stibium*, στίμμι, et j'ai indiqué comment ils ont aussi obtenu l'antimoine métallique, confondu par eux avec le plomb. Le στίμμι figure continuellement chez les vieux alchimistes grecs. Mais on n'y trouve pas le nom plus moderne de l'antimoine. Cependant on rencontre le mot : ἀντιμόνιον, dans le traité d'orfévrerie que nous avons imprimé en tête de la cinquième partie de la collection des alchimistes grecs. Le sulfure d'antimoine y est employé pour affiner l'or et le séparer de l'argent. Ce texte nous est venu par un manuscrit de la fin du XVI[e] siècle et il est assurément plus ancien ; mais il est écrit en grec du moyen-âge.

« Ici se présente une circonstance singulière. L'antimoine ne paraît ni sous son nom ancien, ni sous son nom moderne, dans les traités latins qui sont réputés traduits des alchimistes arabes et qui représentent les débuts de l'alchimie dans le monde latin, vers le XII[e] ou XIII[e] siècle. Du moins je n'ai réussi à rencontrer ces noms ni dans les traités attribués à Geber, ni dans ceux du pseudo-Aristote (*De perfecto magisterio*), ni dans ceux d'Avicenne, reproduits soit dans le *Theatrum chemicum*, soit dans la *Bibliotheca chemica*. Je n'y ai trouvé d'autre désignation attribuable aux sulfures d'antimoine que celle de *marcassite* et de *magnésie*, qui les désignent certainement dans plusieurs cas, mais qui s'appliquent aussi à d'autres sulfures et dérivés métalliques.

« Cependant l'antimoine figure sous le nom d'*antimonium*, et non stibium ou stimmi, dans le *Speculum naturale* de Vincent de Beauvais (liv. VIII, ch. XLIX), auteur qui écrivait vers le milieu du XIII[e] siècle. Du Cange l'a même rencontré dans Constantin l'Africain, médecin de Salerne, qui vivait vers l'an 1100. C'est donc vers le XI[e] siècle que ce mot se trouve introduit en Occident, où il a supplanté l'ancienne dénomination.

« Son étymologie se rattache, suivant une opinion émise par Huet et acceptée par Littré, à une forme arabe, telle que *athmoud* ou *othmoud*, qui serait devenue directement antimoine : ou bien *ithmid*, dérivé de στίμμι, avec addition de l'article *al* altéré dans sa forme. Peut-être d'ailleurs le mot grec στίμμι était-il lui-même d'origine orientale, auquel cas les Arabes n'auraient pas eu besoin

de l'emprunter aux Grecs. Quoi qu'il en soit, on trouve divers exemples de ce genre d'altération dans les transcriptions latines des mots arabes relatés au *Lexicon alchemiæ* de Rulandus (1612); par exemple le mot *tinkar* (le borax des alchimistes latins, qui signifie soudure ou fondant vitreux) s'écrit aussi *altinkar* ou *anticar*. Au mot même *antimonium* est citée encore comme synonyme la forme analogue *antistini*. Les transcriptions des mots techniques et des noms de lieux arabes et grecs, dans le latin du moyen âge, sont fécondes en altérations de cette espèce. »

« Aucun corps, dit Fourcroy, n'a été plus étudié que l'antimoine, aucun n'a été l'objet d'un plus grand nombre de travaux, et il n'en est pas sur lequel on ait tant écrit. On pourrait former, en quelque sorte, une bibliothèque des seuls traités dont il a été le sujet. Les alchimistes qui l'ont regardé, dans tous les temps, comme la matière la plus appropriée au but de leurs recherches, ont fait des travaux immenses sur ce minéral, et l'ont, pour ainsi dire, tourmenté de toutes les manières ; d'un autre côté, il offrait de grands motifs d'espérance aux adeptes, et beaucoup d'entre eux y ont cherché la médecine universelle. Il serait difficile de compter le nombre immense de préparations médicinales qu'on a faites avec la mine d'antimoine et son métal. Tous les hommes qui se sont occupés de l'art de guérir et de la chimie ont eu, pendant longtemps, des opinions exagérées à ce sujet. Les uns ne voulaient trouver de bons et de grands remèdes que dans les antimoniaux ; les autres n'y voyaient qu'un poison et pensaient qu'il fallait le bannir de la médecine. Il était difficile de rester indifférent sur un corps aussi important ; et c'est à cela que sont dus la grande masse d'espériences et le grand nombre de dissertations faites sur l'antimoine. »

L'emploi de l'antimoine dans la thérapeutique avait donné lieu à tant d'abus qu'en 1566, sur une décision de la Faculté de Paris, le Parlement en proscrivit l'usage ; Paumier, médecin de Caen et chimiste, fut repoussé du corps des médecins pour l'avoir employé en 1607. Ce ne fut qu'en 1624 qu'un nouvel arrêté mit fin à cette interdiction. Sala, au commencement du XVII[e] siècle, insista sur les précautions infinies avec lesquelles il importe d'administrer les préparations antimoniales. « Quiconque, dit-il, aime sa santé doit se tenir en garde contre ces médicaments. Indépendamment de l'arsenic qui s'y trouve naturellement, l'antimoine peut, en se combinant avec d'autres corps, acquérir des propriétés vénéneuses, de même que le mercure, qui en lui-même n'est pas un poison, peut le devenir à l'état de sublimé. »

L'antimoine est désignée dans les écrits des alchimistes sous des noms assez nombreux.

« L'antimoine, dit Lemery, ne se dissout bien qu'avec l'eau régale, et c'est ce qui a fait croire à beaucoup d'alchimistes que ce minéral était un or imparfait, ou le premier être de l'or.

« Ils l'ont nommée tantôt *lion rouge*, tantôt le *loup*, parce qu'étant ouvert il devient rouge, et qu'il dévore tous les métaux, excepté l'or. Ils l'ont nommé la *racine des métaux*, à cause qu'on en trouve dans les mines métalliques ; d'autres fois *Prothée*, parce qu'il reçoit diverses formes et couleurs ; d'autres fois *Plomb*

é, le **Plomb des Philosophes**, le **Plomb des Sages**, parce qu'ils ont cru qu'il avait rapport à la nature de Saturne qui dévorait ses enfants, comme il dévore métaux... »

u XVIe siècle on se servait déjà d'un alliage d'antimoine et de bismuth pour ire les caractères d'imprimerie; à ce sujet, Césalpin fait remarquer que timoine rend fragiles les métaux avec lesquels on l'allie.

emery est le premier chimiste qui, vers la fin du XVIIe siècle, profitant de s les travaux de ses prédécesseurs et y ajoutant beaucoup des siens, ait lé raisonnablement des propriétés de ce métal. Son *Traité sur l'antimoine* tient un grand nombre d'expériences curieuses et de procédés exacts sur timoine et son sulfure.

n 1788, Mender a fait, dans une monographie, une histoire complète de l'anoine, et a donné, pour la première fois, une analyse exacte de ses mines.

'resque tous les anciens chimistes se sont occupés de l'antimoine; aussi le nbre des écrivains qui ont fait une étude particulière de ce métal est si grand e c'est en vain qu'on essayerait de présenter une liste complète de leurs noms.

Geoffroy a inséré dans les volumes de l'Académie plusieurs mémoires relatifs antimoine. En 1782, Bergman a publié une dissertation sur ses combinaisons furées. Schéele, Macquer et Rouelle ont donné différents procédés pour la éparation des médicaments antimoniaux. Plus récemment, Thénard, Proust Berzélius sont les chimistes qui ont répandu le plus de lumières sur les proiétés de l'antimoine.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ANTIMOINE.

Régule d'antimoine. — « Prenez, dit Lemery, douze onces de tartre blanc six onzes de salpêtre raffiné : mettez-les en poudre, et les ayant mêlés exactement, faites rougir un grand creuset entre les charbons, puis jetez dedans une illerée de votre mélange, et le couvrez d'une tuile, il se fera une détonaon, laquelle étant passée, vous continuerez à mettre des cuillerées dudit méinge dans le creuset successivement, jusqu'à ce que tout y soit entré : faites lors un grand feu autour, et quand la matière sera en fusion, versez-la dans un iortier, ou dans un culot de fer graissé avec du suif, et chauffé, puis avec des incettes frappez les côtés dudit culot ou du mortier, afin de faire précipiter le égule au fond : lorsqu'il sera froid, vous le séparerez des scories qui seront essus avec un coup de marteau, vous aurez une masse de très beau régule antimoine étoilé, aussi pur qu'il le peut être, pesant six onces et un dragme ; purge par haut et par bas, étant donné en poudre subtile par la bouche; la ose en est depuis deux grains jusqu'à huit.

« Si on le fait refondre, et qu'on le forme en balles de la grosseur d'une pilule, aura la *pilule perpétuelle*, c'est-à-dire, qui étant prise et rendue cinquante fois, ra purgé à chaque fois, et à peine est-il sensible qu'elle soit diminuée de poids.

« Lorsqu'on avale la pilule perpétuelle, elle est entraînée par sa pesanteur, et

elle purge par bas : on la lave : et on la redonne comme devant, et ainsi perpétuellement.

« On fait fondre ce régule dans un creuset, puis on le jette dans des moules pour faire des tasses et des gobelets, mais ce n'est pas sans peine, à cause de l'aigreur du régule qui empêche souvent que les parties ne se lient assez pour s'étendre. Si on laisse du vin blanc dans ces tasses ou gobelets, il devient vomitif, comme le vin émétique ordinaire. »

Kermès minéral. — Le kermès employé en médecine est constitué par du protosulfure d'antimoine amorphe, combiné à une petite quantité de sulfure alcalin, et contenant, à l'état de mélange, des proportions variables d'oxyde d'antimoine libre ou d'antimonite de potasse et de soude. Ce composé acquit, vers le commencement du XVIIIe siècle, une grande célébrité en raison de ses vertus médicinales ; on le nommait Kermès minéral ou poudre des Chartreux.

Son mode de préparation, découvert d'abord par Glauber, et ensuite par Lemery et Elder, fut, pour la première fois, mis en vogue en France par un prêtre nommé Simon, qui en tenait le secret de La Ligerie, chirurgien, à qui un élève de Glauber en avait donné communication. Le gouvernement français acheta de La Ligerie le secret de cette méthode de préparation, et la publia en 1720.

Elle consistait à faire bouillir, à plusieurs reprises, une dissolution de potasse très étendue sur du sulfure d'antimoine. Il se précipitait, par le refroidissement, une petite quantité de kermès. Mais les pharmaciens adoptèrent de préférence le procédé suivant dû à Lemery. Après avoir trituré ensemble dans un mortier 16 parties de sulfure d'antimoine, 8 parties de potasse du commerce, et 1 partie de soufre, on fait fondre le mélange dans un creuset et on met la masse dans un vaisseau de fer. Lorsqu'elle est refroidie on la réduit en poudre, on la fait bouillir dans une suffisante quantité d'eau, et on filtre la liqueur pendant qu'elle est encore chaude. Elle laisse déposer en abondance, par refroidissement, le kermès à l'état d'une poudre jaune, qu'on édulcore ensuite avec une quantité suffisante d'eau et qu'on fait sécher.

Si, dans la liqueur qui a laissé déposer le kermès, on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se précipite du sulfure d'antimoine mêlé de pentasulfure, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *soufre doré*.

Tartrate de potasse et d'antimoine. (*Emétique*, *Tartre stibié*). — On attribue généralement la découverte de ce sel à Hadrien de Mynsicht, qui le fit connaître en 1631, dans son *Thesaurus medico-chimicus*. Mais nous avons vu que Basile Valentin avait déjà une vague connaissance de cette préparation. Cornachinus, dans un traité ayant pour titre *Methodus in pulverem*, qui parut en Italie en 1620, indique la méthode de préparation d'une poudre de l'invention de Dudley, comte de Warwick, qui avait en Italie une grande réputation. Cette poudre était un composé de scammonée, de sulfure d'antimoine et de tartre, triturés ensemble.

On prépara d'abord l'émétique en faisant bouillir ensemble dans l'eau, du tartre et ce qu'on désignait alors sous le nom de *crocus metallorum*, qu'on obtenait en faisant détoner dans un creuset parties égales en poids de sulfure d'antimoine et de salpêtre, et en lavant ensuite le résidu dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci en sorte sans saveur. Après avoir filtré la liqueur, on l'évaporait jusqu'à ce

qu'elle donnât des cristaux. Il y avait du reste, un grand nombre d'autres recettes qui ont été recueillies et décrites par Bergman dans sa dissertation sur le *tartre antimoiné*.

Le *vin émétique* se préparait en mettant dans 2 litres de vin blanc, pendant 24 heures, une once de *foie d'antimoine*, obtenu par la déflagration du sulfure d'antimoine avec le salpêtre.

La plupart des chimistes croyaient que l'antimoine rendait le vin émétique sans rien perdre de son poids. Vigani, chimiste italien du XVII[e] siècle, affirma, au contraire, que, dans ce cas, l'antimoine, quel que soit le composé employé, diminue un peu de son poids, et que l'émétisation du vin est produite par la combinaison des particules du tartre avec des particules antimoniales.

On faisait également le vin émétique au moyen du *verre d'antimoine*, qui devenait, suivant le temps de l'immersion, un vomitif ou un purgatif. Sala raconte l'histoire d'un allemand, cumulant les fonctions de médecin et d'apothicaire, que les malades venaient voir de plusieurs lieues à la ronde, pour le consulter et pour lui emprunter un morceau de verre d'antimoine. Suivant que le malade avait besoin d'un médicament plus ou moins actif, il laissait cette substance trois, quatre, cinq heures en contact avec le vin qu'il devait boire. Ce morceau de verre d'antimoine avait ainsi circulé, pendant l'espace de quatre ans, dans tous les pays d'alentour ; il avait été prêté à plusieurs centaines de paysans, et chacun d'eux, en le rapportant à son propriétaire, l'avait accompagné d'une douzaine d'œufs.

BISMUTH.

Il est probable que les anciens connaissaient le bismuth, mais ils le confondaient avec le plomb et l'étain. C'est Basile Valentin qui, en 1413, le signala, pour la première fois, dans les termes suivants : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le bismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain ».

Agricola, dans un traité ayant pour titre *Bermannus*, qui date au moins de 1529, décrit le bismuth comme étant bien connu en Allemagne, et le considère comme un métal particulier.

Les mineurs lui avaient donné le nom de *tectum argenti*, parce qu'ils le regardaient comme de l'argent dont la formation n'était pas encore achevée.

Jusqu'à la fin du XVII[e] siècle, on considéra le bismuth comme une espèce de plomb. Suivant Etmuller, il y a trois espèces de plomb, savoir, le plomb ordinaire, l'étain et le bismuth ; mais c'est ce dernier métal qui approche le plus près de l'argent.

Lemery, dans son *Cours de chymie*, ne croit pas que le bismuth soit un métal particulier. « Le bismuth, dit-il, est une matière métallique, blanche, polie, sulfureuse, ressemblante à l'étain, mais dure, aigre, cassante, disposée en facettes ou écailles luisantes, éclatantes comme de petites glaces, d'où vient son nom. Les auteurs ne conviennent pas bien sur son histoire : les anciens préten-

dent que c'est une marcassite naturelle, ou un étain imparfait qu'on trouve dans les mines d'étain ; mais les modernes croyent avec beaucoup plus de vraisemblance que c'est un régule d'étain préparé artificiellement par les Anglais : ma pensée sur ce sujet est qu'il y a du bismuth naturel, mais qu'il est rare, et que celui qu'on nous apporte communément d'Angleterre est artificiel. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'on fait un fort beau bismuth avec l'étain, le tartre et le salpêtre ; quelques-uns y mêlent aussi de l'arsenic ».

Dans les *Mémoires de l'Académie* pour l'année 1713, il est dit que le bismuth est composé d'un minéral, d'un soufre grossier, de mercure, d'un peu d'arsenic et de beaucoup de terre.

En 1737, on croyait encore que le bismuth était un corps factice ; et on donnait, dans les pharmacopées de l'époque, la recette pour le préparer avec de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre. Hellot combattit cette opinion, en se basant sur ce fait, que les fondeurs des mines d'étain de la province de Cornouailles se servaient du véritable bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonore, tandis qu'ils n'auraient eu à ajouter, si le bismuth avait été véritablement un corps artificiel, que les sels et l'arsenic qui entraient dans sa composition. « On trouve, ajoute-t-il dans son mémoire, la mine de bismuth mêlée à celle de cobalt, et dans les environs de la mine d'argent. Les ouvriers la regardent comme un indice assuré de la richesse de la mine. C'est pour cette raison qu'ils la nomment *argenti tectum*. Dès qu'ils rencontrent, en fouillant, une mine de bismuth, ils disent qu'ils sont venus trop tôt, étant persuadés que si on eût attendu, ce qui n'est encore que bismuth serait devenu argent ». Hellot, en traitant la mine de bismuth cobaltifère, par la voie sèche, obtint un culot de bismuth métallique. (*Mémoires de l'Académie*, année 1737).

En 1739, Pott publia une dissertation sur le bismuth, dans laquelle il rend compte de la manière dont ce métal se comporte avec différentes substances chimiques, ainsi que de plusieurs faits qu'il avait puisés dans les écrits des alchimistes.

En 1753, Geoffroy le jeune publia son *Analyse chimique du bismuth* dans laquelle il considère le bismuth comme un métal particulier, mais ayant de grandes analogies avec le plomb. Il constata entre autres faits intéressants que, contrairement à ce qu'avait avancé Pott, le bismuth augmente de poids par la calcination, que la chaux ainsi produite se vitrifie sans addition, et que le verre qui en résulte corrode les terres. Les conclusions de son mémoire sont les suivantes :

« Je crois avoir démontré qu'il y a de l'analogie entre le plomb et le bismuth.

« Car 1° Ces deux métaux augmentent de poids dans la calcination ;

« 2° Les chaux simples de l'un et de l'autre se vitrifient sans addition et dans le même espace de temps, avec un degré de chaleur égal ;

« 3° Le verre de plomb et le verre de bismuth corrodent tous deux les terres, quoiqu'avec une petite différence ;

« 4° J'ai réussi à faire du massicot avec le bismuth de même qu'avec le plomb ;

« 5° Le bismuth employé en même proportion que le plomb affine également bien l'argent :

« 6° Le bismuth, de même que le plomb, me paraît contenir toujours une ·tion d'argent ;

« 7° Le bismuth se convertit en litharge sur la coupelle, de même que le mb ;

« 8° Le bismuth peut servir, aussi bien que le plomb, à essayer par la scori- ιtion les mines tenant or et argent ;

)° Le bismuth et le plomb peuvent être totalement volatilisés ».

Geoffroy avait l'intention de continuer ses expériences et de publier leurs ré- tats dans un second mémoire, mais la mort l'enleva avant l'achèvement de ı plan.

Darcet, Rouelle, Monnet, Baumé, Bergman étudièrent ensuite le bismuth et ; principales combinaisons.

John Davy, en 1812, Lagerhielm, en 1814, Sérullas en 1827, firent connaître ; principales combinaisons du bismuth avec l'oxygène, le soufre, le chlore, le ome, combinaisons qui furent étudiées plus tard par Jacquelain et Stromeyer, ıis par Schneider et Nicklès.

Le minerai le plus important est le *bismuth natif*, que l'on rencontre en Saxe, ı Bohême, en Carinthie, en Suède, en Norwège, en Angleterre, etc. ; on le dé- ırrasse de ses gangues par liquation.

En France, on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul gisement de bismuth, qui été découvert, en 1873, par M. A. Carnot, à Meymac, dans le département de ι Corrèze. Le minerai se compose de bismuth hydrocarbonaté, mélangé de bis- ıuth natif, de wolfram, de plomb carbonaté et sulfaté, de mispickel, etc.

M. Carnot a indiqué le procédé suivant pour en extraire le bismuth : On attaque e minerai, à une douce chaleur, par l'acide chlorhydrique, après l'avoir grossiè- rement pulvérisé ; on filtre et on soumet le résidu à un second traitement sem- blable, puis à un troisième. On introduit alors, dans la liqueur filtrée, des bar- reaux de fer qui précipitent le bismuth sous forme d'une poudre noire et pesante, que l'on sépare du liquide. On lave cette poudre, on la comprime et on la sèche, puis on la tasse dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon pilé, et on chauffe dans un four de calcination pendant 3/4 d'heure, sans dépasser le rouge. Le bismuth fondu est coulé en lingots ; il renferme une petite quantité d'arsenic, d'antimoine et de plomb.

Sous-azotate de bismuth. — « Le magistère de bismuth, dit Lemery, est de l'étain de glace dissous et précipité en une poudre très blanche.

« Dissolvez dans un matras une once de bismuth en poudre grossière, avec trois onces d'esprit de nitre (acide nitrique) ; versez la dissolution dans une ter- rine bien nette, et jetez dessus cinq ou six livres d'eau de fontaine, en laquelle vous aurez fait fondre auparavant demi-once de sel marin, vous verrez qu'il se précipitera une poudre blanche : versez l'eau par inclination, et lavez plusieurs fois ce magistère, puis le faites sécher à l'ombre, vous en aurez une once et une drachme : c'est un cosmétique appelé *Blanc d'Espagne*, qui blanchit le visage. On en sert mêlé dans une pommade, ou délayé dans de l'eau de lys ; les perru- quiers s'en servent aussi pour embellir leurs cheveux...

« Si par curiosité on prend de l'eau qui aura servi à la précipitation du magistère de bismuth, qu'on la filtre, et qu'on écrive avec cette liqueur, se servant d'une plume neuve, sur du papier blanc, l'écriture ne paraîtra pas; mais si après l'avoir laissé sécher, on la frotte légèrement avec un coton imbu de la décoction des scories de régule d'antimoine, elle paraîtra fort noire ».

ÉTAIN

« Le brillant métallique, les couleurs vives attirent les regards de l'enfant, dit Fournet, et quoiqu'il devienne homme, ses yeux restent toujours enfants. On conçoit donc que les pyrites éclatantes, les minerais de cuivre aux belles nuances ont dû, de bonne heure, fixer l'attention du mineur. Le feu jaillit bientôt de la pyrite sulfureuse, et d'une main active il fit ensuite sortir le cuivre de ses réceptacles souterrains. Chemin faisant, il rencontra l'oxyde d'étain dont les minerais d'aspect pierreux, quelquefois vitreux, bruns ou noirs, étaient loin de posséder les attraits des précédents. Toutefois, en raison de leur grande pesanteur, ils ne devaient évidemment pas se soustraire à ses expérimentations, puisque déjà, par le cuivre, il avait appris à apprécier l'intérêt que peut offrir une matière plus dense ou plus lourde qu'une autre. J'ai d'ailleurs expliqué que les deux espèces sont souvent associées dans le même filon, et si elles ne se montrent pas toujours tricotées ensemble, on peut du moins les voir distribuées dans un district métallifère très restreint. Enfin, si les masses stannifères sont parfois isolées, les connaissances du mineur, déjà développées, lui ont suffi pour reconnaître la nature de la substance qui s'offrait à sa vue. C'est ainsi qu'en procédant de pas en pas, il est arrivé à rencontrer l'étain oxydé à l'état de sables et de cailloux provenant de la destruction superficielle de ses gîtes primitifs, destruction qui fut occasionnée par l'arrivée de courants impétueux. De là ses dépôts dits d'alluvion et dont l'exploitation se fait, dans divers pays, de concurrence avec celle des amas maintenus dans leur place originaire. »

Mais s'il a été difficile à l'homme de distinguer de prime abord les minerais d'étain, ceux-ci une fois connus, il lui devint très aisé d'en isoler le métal; la métallurgie de l'étain est, en effet, une des plus simples.

« Le cuivre était abondant sur le territoire alors connu, dit M. Dufresné, tandis que l'étain ne se rencontrait qu'en peu d'endroits; aussi l'exploitation des gîtes stannifères et le transport du métal sont pour l'historien des sujets d'étude d'une grande importance. L'Indou-Kousch et le Caucase étaient alors les deux seuls points d'où pouvait rayonner l'étain dans les pays situés plus à l'Occident, et principalement dans les vallées de l'Euphrate, du Tigre et du Nil. Nous pouvons en conclure qu'à l'époque des pyramides, c'est-à-dire plus de 4.000 ans avant J.-C., un actif commerce avait lieu entre les cités égyptiennes du Delta et les gorges du pays de Bamian où l'Hilmend prend sa source, ou les vallées es-escarpées des contreforts du Caucase alors habitées par les Caspiens, les Tibaréniens, les Moschiens, peuples de mineurs et de métallurgistes.

« Au temps d'Homère, l'étain avait encore conservé sa valeur et servait d'or-ment comme l'argent. Vulcain l'entremêle à l'or sur le bouclier d'Achille ; les émides du héros sont fabriquées avec le flexible étain.

« C'est vers le temps de la guerre de Troie que les Tyriens découvrirent les ines d'étain du nord de l'Espagne, dont l'abondance les dispensa de la naviga-on difficile de l'Euxin. Cette exploitation durait depuis 500 ans quand leur es-it d'aventure, ou peut-être l'épuisement des mines d'Ibérie, les amena à dé-uvrir le gisement d'étain de la côte du Cornwall, environ un siècle avant la ndation de Marseille.

« Un autre peuple, les Etrusques (ou les Pélasges), jouissait de cet avantage comparable de posséder chez lui à la fois des gisements de cuivre et des filons 'étain. Il est incontestable que ce fait a dû considérablement faciliter l'exten-ion de leur commerce extérieur, et qu'il peut expliquer dans une certaine me-ure la profusion des objets de fabrication étrusque que les fouilles nous révè-ent aujourd'hui. à une distance considérable de leur lieu d'origine.

« La découverte des mines du Cornwall ne s'est pas faite tout d'un coup, il st probable que les Phéniciens y furent amenés par suite de leurs progrès suc-essifs en géographie et de leur commerce d'échange avec les naturels de la Gaule. En effet, nos ancêtres ont exploité sur notre sol des mines d'étain, dont les gîtes principaux. depuis la Creuse jusqu'à la Bretagne, jalonnent la route de la Méditerranée aux Iles Britanniques. » (Rapport sur l'exposition universelle de 1878. *Introduction à la métallurgie* par Dufresné).

Selon Diodore de Sicile. les Bretons des environs du promotoire *Belerium* étaient en rapport avec les marchands qui venaient acheter leur métal, et se montraient plus civils que les autres envers les étrangers. « Ils retirent l'étain du sol terreux, et, quand ils l'ont dilaté par le feu, ils le portent dans une île du nom d'Ictis, près de laquelle on voit comme des îles, lorsque la mer est à son plein; mais à marée basse le sol est à sec, et ils peuvent y transporter l'étain dans des chars. » C'est de ces îles que les marchands l'emportaient dans la Gaule; une fois sur la terre ferme, ils l'amenaient à dos de cheval jusqu'à l'entrée de la rivière Eridanus (1).

Les Phéniciens et les Carthaginois, qui réalisaient de gros bénéfices par ce commerce, dissimulaient avec le plus grand soin la route qu'ils suivaient pour se procurer l'étain.

Les Romains, dans le but de découvrir le lieu du marché, firent suivre, dit-on, un navire phénicien qui se rendait en Bretagne ; mais le capitaine, en s'é-

(1) « Les Bretons des environs du promontoire Bélérium, dit Diodore de Sicile, préparent l'étain en traitant avec art la mine qui le contient. Cette mine est pierreuse et se trouve en filons dans le sein de la terre, où les ouvriers l'extraient et la purifient en la fondant. Après avoir donné à la masse métallique la forme d'un dé, ils la transportent dans une île située en face de la Bretagne et appelée Ictis (île de Wight), ils transportent ces masses d'étain sur des chariots, au moment de la marée basse, où l'espace intermédiaire est mis à sec. Là les marchands achètent l'étain des indigènes, et le font transporter dans la Gaule. Enfin ils le chargent sur des chevaux, et traversent la Gaule à pied, dans l'espace de trente jours, jusqu'à l'embouchure du Rhône. »

chouant à dessein, fit échouer le bâtiment romain, et jetant sa cargaison à la mer, parvint à s'échapper. Ses concitoyens, reconnaissants de cet acte de patriotisme, décidèrent que la perte lui serait remboursée sur le trésor public. Grâce à leur extrême prudence, les Phéniciens conservèrent pendant plus de trois siècles le monopole de ce commerce (1).

« Le plomb blanc (étain), dit Pline, est très précieux, les Grecs l'ont appelé *cassitéros*, et ils ont répandu la fable qu'on le tirait des îles de l'Océan Atlantique, et qu'on l'apportait dans des barques d'osier revêtues de cuir. On sait présentement que la Lusitanie et la Gallicie le produisent. C'est un sable à fleur de terre, de couleur noire, qu'on ne reconnaît qu'au poids.

« Il est entremêlé de petits graviers, surtout dans les torrents desséchés. Les mineurs lavent ce sable, et calcinent le dépôt dans des fourneaux. » Pline attribue l'invention de l'étamage aux Gaulois.

L'importance de l'étain dans la Bretagne, au temps de Rome, était telle que Tacite considérait l'exploitation des mines de ce métal, comme le gage suffisant d'une conquête chèrement acquise.

Après la destruction de Carthage, ce furent les Phocéens de Marseille qui s'emparèrent de ce commerce ; ils transportèrent l'étain britannique à Narbonne, qui en devint l'entrepôt général. L'Espagne en fournissait également des quantités considérables.

En Asie existent aussi, dans les îles de la Sonde, des mines d'étain. Le transport de cet étain vers l'Asie Occidentale se faisait autrefois par mer, jusqu'au golfe Persique et à la mer Rouge, au moyen d'une navigation longue et pénible ; de là il passait sur les côtes de la Méditerranée, où il venait faire faire concurrence à l'étain des îles Cassitérides, transporté, soit à travers la Gaule, soit par le détroit de Gadès, ainsi qu'à celui des gîtes moins abondants de la Gaule centrale. On ignore si les anciens ont connu les mines d'étain de la Thrace, de la Saxe et de la Bohême.

L'étain d'Allemagne ne parut sur le marché qu'au XIIe siècle, mais avec une telle abondance qu'il se vendit jusqu'en Angleterre. Au XVIe siècle, le prix de ce métal baissa d'une manière notable, par suite de l'arrivée de l'étain de Malacca et de Banca.

D'après une note de M. Bapst, il existerait, au dire d'un voyageur russe, M. Ogorodnikoff, des mines d'étain à 120 kil. de la ville de Meched et dans divers points du Khorassan, mais les renseignements sont regardés par l'auteur même

(1) « Dans le principe, dit Strabon, les Phéniciens de Gadira étaient le seul peuple qui envoyât des vaisseaux trafiquer dans les îles Cassitérides, et ils cachaient soigneusement à tous les autres la route qui y mène. Il arriva même qu'un patron de navire phénicien, qui se voyait suivi par des bâtiments romains, dont les pilotes avaient espéré de pouvoir ainsi connaître la route de ces comptoirs, s'échoua volontairement et par pure jalousie nationale sur un bas-fond, où il savait entraîner les Romains à une perte assurée ; mais ayant réussi, lui, à s'échapper du milieu de ce naufrage général, il fut indemnisé par l'Etat des marchandises qu'il avait perdues. A force d'essayer cependant, les Romains finirent par découvrir la route de ces îles. Ce fut Publius Crassus qui y passa le premier, et, comme il reconnut le peu d'épaisseur des filons et le caractère pacifique des habitants, il donna toutes les indications pouvant faciliter la libre pratique de ces parages. »

comme très incertain, « Cependant, dit à ce sujet, M. Berthelot, circonstance remarquable, ils se trouvent en certain accord avec un passage de Strabon, que m'a indiqué M. P. Tannery. Strabon signale, en effet, (Liv. XV, chap. II, 10) des mines d'étain dans la Drangiane, région qui correspond au sud du Khorassan, au-dessous d'Hérat, vers les limites occidentales de notre Afghanistan. »

« Les alchimistes, dit Fourcroy, se sont beaucoup occupés de l'étain; ils l'ont nommé Jupiter, et ils ont désigné ses diverses préparations sous le nom de *Joviales*. En le comparant à cette planète, ils expliquaient ainsi, suivant Boerhaave, le signe hiéroglyphique par lequel ils le représentaient. La motié gauche de ce signe offrait le caractère de la lune et du croissant, auquel était liée, à droite, la croix, signe de l'âcreté, de la qualité rongeante, employé si souvent pour désigner cette propriété dans les acides. Ils exprimaient par là un rapport remarquable de l'étain avec l'argent; rapport qui, suivant eux, était bien connu de tous les essayeurs par sa fixité dans la coupelle, et de plus l'union d'un prétendu soufre cru, dont il s'agissait de le débarrasser par sa transmutation en argent. Cette chimère a longtemps tourmenté l'esprit des alchimistes, et ils y ont puisé tous les travaux qu'ils ont fait sur ce métal.

« L'étain a été examiné par un grand nombre de chimistes habiles; ceux qui s'occupaient des opérations de l'art sous le rapport pharmaceutique ont essayé de le préparer de beaucoup de manières diverses, moins cependant que le fer, l'antimoine et le mercure, pour en approprier l'usage à diverses maladies. La Poterie ou Poterius s'est distingué dans cette classe, et il a donné son nom à une préparation médicale d'étain, l'*antithectique*. C'est cependant un des métaux dans lesquels les chimistes pharmacologistes ont eu le moins de confiance; la plupart y ont redouté un âcre arsenical dont ils y admettaient la présence. Margraff a autorisé cette crainte et augmenté ce soupçon en donnant une analyse de ce métal, où il avait dit avoir trouvé en effet une proportion effrayante d'arsenic. Schultz avait cependant annoncé que l'étain pur ne contenait rien de dangereux, et le beau travail de Bayen sur cet objet a dissipé tous les nuages et détruit toutes les craintes que les résultats étrangement erronés de Margraff avaient répandu sur son usage économique.

« Les auteurs systématiques de chimie, et surtout les descripteurs de procédés, depuis Lemery jusqu'à Rouelle, ont beaucoup étendu les connaissances sur ce métal. Ils l'ont successivement traité par les principaux acides, les sels, les alcalis; ils en ont étudié les alliages, les diverses combinaisons : c'est surtout à Macquer et au citoyen Baumé qu'on doit le plus grand nombre d'expériences sur cet objet. De leur côté, les minéralogistes et les métallurgistes ont étudié avec soin, et ses divers états dans la nature, et les procédés d'essais et d'exploitation de ses mines.

« Je ne connais point d'auteurs monographes qui aient entrepris encore de faire une histoire chimique complète de l'étain. Les grands articles de Baumé, de Macquer, de Wasserberg et de Gren présentent bien l'ensemble des principales connaissances acquises à l'époque de la publication de leurs ouvrages sur l'étain; mais il n'a point encore eu d'historien spécial, comme l'antimoine, le mercure, le fer, l'argent, l'or et le platine; et cependant ses propriétés remar-

quables et ses usages importants auraient dû en quelque sorte lui mériter cet honneur. A la vérité, on a beaucoup de mémoires particuliers sur quelques-unes de ses combinaisons. Libavius a le premier découvert le singulier produit de la décomposition du muriate suroxygéné de mercure par l'étain, et donné son nom à ce produit. Bergman a traité d'une mine d'étain sulfureuse ou d'une espèce d'*or mussif*, natif de Sibérie.

Bullion et Pelletier ont donné des dissertations très bien faites sur la préparation de cet oxyde d'étain sulfuré. Rouelle le cadet a publié des expériences utiles sur la décomposition du muriate suroxygéné de mercure par l'étain. Bayen et Charlard ont enrichi la chimie d'une suite de recherches précieuses sur l'analyse des alliages de ce métal, et sur l'art d'en connaître la pureté ou les matières métalliques qui l'altèrent. »

Merret a donné, dans les *Transactions philosophiques* de l'année 1678, les détails suivants sur la métallurgie de l'étain dans la Cornouailles :

« On travaille le minerai de la manière suivante : on le brise et on le porte à un moulin d'eau, qui a des marteaux pareils à ceux des moulins à papier : on dispose les pierres minérales de façon qu'elles tombent par degrés dans une boîte avec des trous, dans laquelle entrent aussi les marteaux du moulin : par ce moyen elles sont écrasées, et l'eau qui passe continuellement par dessus emporte les parties terrestres, et les parties métalliques tombent par leur poids près du moulin ; c'est ainsi que se fait la première séparation.

« On prend alors les parties métalliques, qu'on dispose de façon dans le moulin, que l'eau passe encore une fois par dessus ; ensuite on les met sécher dans un fourneau sur des plats de fer, et on les fait moudre dans un moulin, dont les meules se trouvent dans les montagnes voisines.

« Après quoi, on lave de rechef les minerais, on les sèche, et on les place dans un fourneau de fusion : il y a une écume qui nage sur le métal dans la fonte, et qui coule du fourneau : cette écume ressemble aux scories de fer, et étant fondu avec du nouveau minerai, elle coule en métal.

« On fait des monceaux avec la terre qu'on a séparée des minerais, et dans six ou sept ans on en tire encore du métal, et les mineurs y font beaucoup de profit : on a remarqué qu'il faut ce terme d'années, avant qu'on puisse travailler cette terre avec avantage. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ÉTAIN

Bichlorure d'étain *(Liqueur fumante de Libavius)*. — Libavius, chimiste du XVI[e] siècle, préparait le bichlorure d'étain par un procédé analogue à celui qu'on emploie encore aujourd'hui, en soumettant à la distillation une partie d'étain et quatre parties de sublimé corrosif. « Libavius, dit le D[r] Hœfer, a donné son nom à un sel d'étain (bichlorure) appelé *liqueur* ou *esprit fumant de Libavius*. Est-ce lui qui l'a découvert ? C'est douteux; car il en dit à peine quelques mots, et il n'en parle que comme d'une chose dont l'invention ne lui appartient nullement. »

Pourpre de Cassius. — Cette matière a été découverte, en 1668, par Cassius, en plongeant une lame d'étain dans une dissolution d'or.

D'après Dumas et Berzélius, le pourpre de Cassius est un stannate double de protoxyde d'étain et de sous-oxyde d'or ; mais, suivant Debray, ce serait une acide stannique, colorée par de l'or très divisé.

Or mussif *(bisulfure d'étain).* — On ignore la date de la découverte de ce composé. Kunckel a donné une formule pour le préparer.

TITANE.

Grégor, en 1791, ayant examiné un sable noir, ressemblant beaucoup à la poudre à canon, qui se trouve dans la vallée de Menachan, dans la Cornouailles, reconnut qu'il était presque entièrement composé de fer et d'un oxyde d'un nouveau métal, auquel il donna le nom de *menachite.* Il essaya, mais en vain, de réduire cet oxyde ; ses expériences suffirent cependant pour démontrer la nature métallique de cette substance, et que le métal qu'elle contenait était jusqu'alors complètement inconnu. Cette analyse, quelque curieuse et intéressante qu'elle soit, ne paraît pas avoir excité une grande attention, car personne ne songea à la répéter ni à vérifier les résultats énoncés par Grégor.

Klaproth, en 1795, fit l'analyse d'un minéral rouge brunâtre, connu des minéralogiste sous le nom de *schorl rouge de Hongrie*, et trouva qu'il était composé de l'oxyde d'un nouveau métal, auquel il donna le nom de *titanium,* mot insignifiant comme il en convient lui-même, qui a été traduit en français par celui de *titane.* Il caractérisa l'oxyde de ce métal par les propriétés suivantes : calciné, il passe du blanc au jaune, et du jaune au rouge ; au chalumeau, il donne un émail jaune et fournit des perles bleue, jaune et violette, avec les flux vitreux ; il est très avide d'oxygène ; il est précipité par les sulfures ; avec la noix de galle, il donne un précipité épais, brun, rougeâtre et semblable à du sang. Il essaya de réduire cet oxyde, mais sans succès ; il n'obtint que des scories brunes vers le fond, et d'un bleu grisâtre en dessus ; cependant ses expériences ne laissèrent aucun doute sur sa nature métallique.

En 1797, Klaproth examina le sable noir analysé par Grégor, et le trouva composé des oxydes de fer et de titane. La *menachite* de Grégor n'était donc autre chose que le *titanium* de Klaproth.

Vers la fin de 1795, Miché et Cordier, officiers des mines de la République, trouvèrent, dans le canton de St-Yriex (département de la Haute-Vienne) du schorl rouge en petites masses cassées, roulées et usées à leur surface, semées sur la terre dans les champs. Depuis longtemps on s'en était servi à la Manufacture de Sèvres, pour faire le brun sur les porcelaines ; mais on avait dû renoncer à son usage, à cause de l'extrême difficulté d'obtenir avec lui une teinte uniforme. En 1796, Vauquelin et Hecht analysèrent ce schorl et confirmèrent les résultats de Klaproth, en y ajoutant quelques faits nouveaux. Ils essayèrent également de réduire l'oxyde de titane, mais sans grand succès. Lowitz, de St-

Pétersbourg, en 1798, Lampadius en 1803, Laugier en 1814 firent successivement une série de recherches sur ce métal.

H. Rose a publié sur ce corps un certain nombre de mémoires très importants.

Les travaux de Wöhler et de Deville, qui, les premiers, ont isolé le titane métallique d'une façon certaine, d'Isidore-Pierre, de Thorpe, qui ont déterminé son équivalent, d'Ebelmen, de Marignac, de Hautefeuille, etc., ont jeté un grand jour sur les propriétés de ce métal.

Le titane a la propriété caractéristique de se combiner avec l'azote, en dégageant de la chaleur, chaque fois que les combinaisons de ce métal se trouvent soumises à un traitement tel qu'il puisse se produire du titane libre, et qu'en même temps il puisse se produire des combinaisons azotées, ou même de l'azote libre.

Berzélius, en attaquant le fluotitanate de potasse ou le bichlorure de titane par le potassium, puis traitant le résidu par l'eau, obtint une poudre foncée, devenant rougeâtre par la trituration avec un corps dur, soluble dans l'eau régale et brûlant à l'air avec formation d'acide titanique. Ce corps était du titane métallique impur, c'est-à-dire contenant des combinaisons de ce métal soit avec l'azote, soit avec l'azote et le carbone.

Wöhler opéra ensuite, en suivant le procédé de Berzélius, mais en ayant soin d'exclure absolument la présence de l'azote. A cet effet, il a attaqué le fluotitanate de potasse par le potassium dans un creuset couvert et placé sur une lampe à alcool. La décomposition est accompagnée de chaleur et de lumière. La masse refroidie est ensuite délayée dans beaucoup d'eau ; les parties grises, qui contiennent de l'acide titanique, sont éliminées par décantation. La partie lourde est débarrassée, par des lavages à l'eau, du sel décomposé, puis séchée. Cependant d'après Wöhler et Deville, le titane ainsi obtenu renferme encore des azotures. Pour préparer le titane pur, ces deux chimistes ont placé dans un tube, traversé par un courant d'hydrogène, des nacelles contenant du sodium et du fluotitanate de potasse.

Le tube est chauffé dans un courant d'hydrogène sec, et privé d'air jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Après le refroidissement, on traite la masse par l'eau bouillante. Ils obtinrent ainsi une poudre grise, amorphe, analogue au fer réduit par l'hydrogène ; vue sous un grossissement de cent fois, cette poudre se montre constituée par des petites masses frittées possédant la couleur du fer et douées de l'éclat métallique.

CHAPITRE XI

Vanadium. — Niobium. — Tantale. — Molybdène. — Tungstène.

NIOBIUM ET TANTALE

L'histoire du niobium est intimement liée à celle du tantale. Les acides niobique et tantalique se rencontrent presque constamment associés dans quelques minéraux rares, et les propriétés de ces deux acides métalliques présentent de si nombreuses analogies, qu'on les a pendant quelque temps confondus. En outre, la présence, dans ces minéraux, des acides titanique et tungstique, de la zircone et de la thorine, et leur association avec les oxydes de la cérite et l'yttria, dont la séparation est toujours fort délicate et souvent incertaine, ont compliqué l'étude de ces deux composés.

Le niobium fut signalé, en 1801, par Hatchett dans un minéral de Colombie, la *colombite* ; il lui donna le nom de *colombium.* L'année suivante, Eckeberg trouva dans un minéral de Kimito, en Finlande *(tantalite),* et dans un minéral d'Ytterby (*yttrotantalite*), un métal qu'il nomma *tantale.* En 1809, Wollaston crut reconnaître l'identité du columbium avec le tantale, opinion qui fut admise jusqu'en 1846, époque à laquelle H. Rose, étudiant les colombites ou tantalites de diverses origines, celles d'Amérique et celles de Bodenmais (Bavière), en retira deux acides ayant beaucoup d'analogie avec l'acide tantalique, et dont l'un rappelait par ses caractères un acide trouvé par Wölher, en 1838, dans le *pyrochlore* et la tantalite de Bavière. Il nomma ces deux acides *acide niobique* et *acide pélopique* ; mais, plus tard, il reconnut que ce dernier n'était qu'un degré inférieur d'oxydation du niobium, et il lui donna le nom d'*acide hyponiobique.* Aux acides niobique et hyponiobique, auxquels Rose avait attribué les formules NbO^2 et Nb^2O^3, correspondaient deux chlorures : le premier blanc, le second jaune ; mais la transformation directe de ces deux chlorures l'un dans l'autre était impossible. Rose, ne pouvant s'expliquer cette particularité, crut devoir admettre, outre le niobium, une modification allotropique de ce métal, à laquelle il donna le nom d'*hyponiobium.* Mais Blomstrand d'abord, puis ensuite M. Marignac montrèrent que le chlorure hyponiobique n'était qu'un oxychlorure, de formule $NbOCl^3$; l'hyponiobium de Rose n'était donc que le radical NbO. De plus, il n'existe qu'un acide niobique, dont l'anhydride a pour formule, non NbO^2,

mais bien Nb^2O^5. La même conclusion s'applique à l'acide tantalique. La difficulté de séparer l'acide tantalique de l'acide niobique, qui sont constamment associés, amena d'autres confusions, et fit croire à l'existence d'éléments nouveaux : le *dianium* annoncé par de Kobell, et qui n'est autre chose que le niobium impur ; et l'*ilmenium* de Hermann, mélange de niobium et de tantale, comme le *neptunium* du même chimiste.

« Toutes les confusions cessèrent, dit M. Wilm, avec les travaux classiques de M. Marignac sur les fluorures de niobium et de tantale. Les acides de ces métaux étant traités par l'acide fluorhydrique, puis par le fluorure acide de potassium, fournissent, le premier, un fluoxyniobate de potassium soluble ; le second, un fluotantalate très peu soluble dans l'eau froide et cristallisant facilement. L'analyse de ces composés leur assigne les formules $NbOFl^3.2KFl$ et $TaFl^7K^2$, ce qui montre que les chlorures de ces métaux doivent avoir pour formules $NbOCl^3$, $NbCl^5$ et $TaCl^5$, conclusions confirmées pleinement par la densité de vapeur de ces composés d'après les déterminations de MM. Deville et Troost ».

Les chimistes et les minéralogistes américains appellent *colombium*, le métal que nous désignons sous le nom de *niobium*, pour rappeler que, si Rose a distingué dans les minéraux du Bodenmais l'acide tantalique d'un autre acide qu'il a appelé niobique, ce dernier n'est autre que celui que Hatchett avait signalé, dès 1801, dans un minéral de Colombie.

VANADIUM

Del Rio, professeur de minéralogie à Mexico, crut reconnaître, en 1801, dans le plomb brun de Zimapan, l'existence d'un métal nouveau, voisin du chrome et de l'uranium ; il lui donna le nom d'*Erythronium*, à cause de la belle couleur rouge que prenaient ses sels sous l'influence du feu et des acides. Mais, un peu plus tard, il revint sur son opinion et décrivit le plomb brun de Zimapan comme un chromate basique de plomb, contenant 80,72 d'oxyde de plomb et 14,80 d'acide chromique. En 1805, Collet Descotils, en analysant ce même minerai de plomb, émettait une opinion identique. « La plupart des auteurs affirment, dit M. Parmentier, que c'est l'opinion de Collet Descotils qui a fait revenir Del Ri sur sa première idée, mais c'est là un point douteux ».

En 1830, Selfström trouva un nouveau métal dans un fer suédois, rema quable par sa grande ductilité et extrait de la mine de fer de Taberg, non lo du Jönköpind, en Smaland. « Il y a déjà plusieurs années, dit Selfström, que directeur des mines, Rinmann, pour découvrir facilement si un fer était cass à froid, a donné une méthode qui repose sur la circonstance qu'un tel attaqué par l'acide muriatique, donne une poudre noire. Ayant, par occas traité de cette manière un fer qui n'était pas cassant à froid, et enfin du d'Eckersholm, je fus très surpris de reconnaître dans ce dernier la réa d'un fer cassant à froid, quoique le fer de Taberg passe pour le plus dou

plus tenace que nous ayons. Je n'eus pas alors le loisir de chercher quelle était la nature de la poudre noire ; mais, en avril 1830, je repris mes expériences pour voir si elle contenait du phosphore ou toute autre substance, ce qui n'était pas pour moi sans importance. Je fis dissoudre une quantité notable de fer dans l'acide muriatique, et je remarquai que, pendant la dissolution, quelques parties de fer, principalement celles qui laissaient déposer la poudre noire, se dissolvaient plus rapidement que les autres, de manière qu'il restait des veines creuses au milieu de la barre de fer.

« En examinant cette poudre noire, j'y reconnus de la silice, du fer, de l'alumine, de la chaux, du cuivre, du cobalt et un corps qui, sous quelques rapports, ressemblait au chrome et, sous d'autres, à l'urane. Je ne pus découvrir dans quel état était ce corps, parce que la petite quantité de poudre ne dépassait pas 2 décigrammes, et qu'en outre, plus de la moitié était de la silice.

« Après plusieurs expériences, je vis que ce n'était pas du chrome, et les essais comparatifs que je fis me prouvèrent que c'était encore moins de l'urane. J'avais cherché à comparer les plus hauts degrés d'oxydation, mais je dois remarquer que le vanadium s'est trouvé en partie au plus bas degré.

RÉACTION DE L'OXYDE D'URANE	RÉACTION DU VANADIUM
Dissolution dans l'acide muriatique.	
Couleur : Jaune pur.	Couleur : Jaune orangé.
Traitement par l'ammoniaque caustique.	
A précipité en jaune, surtout en chauffant.	N'a pas donné de précipité ; et, par un excès d'ammoniaque et en chauffant, la dissolution est devenue incolore.
Traitement par le carbonate d'ammoniaque en excès.	
Il s'est formé un précipité par l'ébullition.	Point de précipité.
Traitement par la lessive du sang.	
Précipité brun.	Précipité vert.
Traitement au chalumeau, avec beaucoup de borax.	
Le verre jaune supportait le souffle sans se colorer, mais non le vert.	Le verre vert pouvait être soufflé sans coloration, mais non pas le jaune.
Traitement avec la soude au feu d'oxydation.	
Ne s'y dissout pas.	S'y dissout facilement.

« Ces réactions ont été confirmées plus tard, au mois de mai, dans le laboratoire de M. Berzélius. Le métal a été réduit par la chaleur avec le gaz hydro-

gène, et on a découvert qu'il possède un moindre degré d'oxydation donnant avec les acides des dissolutions bleu-vert, et qu'il est soluble dans les alcalis aussi bien que l'oxyde le plus élevé. Des recherches plus étendues ne pouvaient être faites alors, à cause d'affaires particulières ; d'ailleurs, ma petite provision, qui ne se montait pas à plus de 2 centigrammes, avait déjà été tout employée. »

Roscoe a, le premier, isolé le vanadium à peu près pur, et a fait voir que ce que Berzélius considérait comme le métal était un oxyde, VO^2, qu'il a appelé vanadyle. Cet oxyde se comporte, ainsi que l'uranyle, comme un véritable radical, et se retrouve dans la plupart des combinaisons du vanadium, décrites par Berzélius. Wöhler, quelque temps après la découverte de Selfström, fit voir que le minerai examiné par Del Rio contient bien du vanadium, et non du chrome.

MOLYBDÈNE

Le sulfure de molybdène natif ressemble tellement au graphite, qu'il a été confondu avec lui pendant fort longtemps. Pott et Quist avaient cependant reconnu quelques différences entre ces deux minéraux ; mais, dans le commerce, on les vendait l'un pour l'autre. Ce n'est qu'en 1778 que cessa cette confusion : à cette époque, Schéele montra que le molybdène était très différent du graphite. En analysant le sulfure de molybdène, il obtint du soufre et une poudre blanche, possédant des propriétés acides, à laquelle il donna le nom d'*acide de molybdène*. Pelletier, en 1789, prouva que le molybdène des minéralogistes était une combinaison d'un métal particulier et de soufre, et qu'en le traitant par divers procédés, qui se réduisaient tous à séparer le soufre et à oxygéner le métal, Schéele avait donné naissance à cet acide, qui n'existe pas tout formé dans le minéral.

Bergman présumant, d'après les propriétés de cet acide, que ce devait être un oxyde métallique, engagea Hielm, en 1782, à rechercher les moyens nécessaires pour en isoler le métal. Il réussit à en extraire un métal, auquel il donna le nom grec du graphite, μολύβδαινα ; la terre acide de Schèele reçut le nom d'acide molybdique. Pour obtenir le molybdène, Hielm forma une pâte avec l'acide molybdique et de l'huile de lin, et la chauffa, dans un creuset, à un feu très vif.

TUNGSTÈNE

On trouva, en Suède, un minéral d'un blanc opaque, d'une grande densité, et, qu'en raison de cette dernière circonstance, on nomma *tungsten* ou *pierre pesante*.

Quelques minéralogistes considéraient cette substance comme étant un mine-

ı ; d'autres supposaient qu'il renfermait du fer. En 1781, Schéele en se et reconnut que ce minéral est composé de chaux et d'une substiculière acide, à laquelle il donna le nom d'*acide de la tungstène*.

ın pensa que la base de cet acide était un métal, et cette conjecture ment confirmée par les expériences de deux chimistes espagnols, les lhuyar, qui trouvèrent la même substance dans un minéral de couleur ıâtre, appelée par les Allemands *wolfram*, et qu'on avait considéré comme un composé d'étain et de fer. Ils mirent un mélange d'acide e, retiré du wolfram, avec du charbon en poudre dans un creuset fermé ısèrent à un feu très violent. Après refroidissement, ils ouvrirent le en retirèrent un bouton métallique d'un brun foncé, qui se réduisait : entre les doigts. Cette poudre, examinée à la loupe, consistait en un ʒe de globules métalliques, dont quelques-uns étaient gros comme des ingle. C'était le tungstène.

ıériences des frères Elhuyart furent répétées, en 1796, par Vauquelin qui ne purent réussir à opérer la fusion du métal aussi complèıe l'avaient fait les chimistes espagnols.

CHAPITRE XII

Plomb. — Cuivre. — Mercure.

PLOMB.

La découverte de ce métal remonte à la plus haute antiquité ; les auteurs les plus anciens le citent comme un métal déjà employé depuis un temps immémorial.

L'abondance de ses minerais, la facilité de son traitement devaient, en effet, en répandre l'usage. Lorsqu'on eut découvert que la plupart de ses minerais renfermaient de l'argent, il fut travaillé avec ardeur.

Dès le temps de Job, on le réduisait en feuilles pour y graver des paroles avec un style de fer. Les poèmes d'Hésiode s'étaient transmis de cette manière dans la Béotie. Les Babyloniens employaient ces feuilles à garnir les joints des pierres de taille et les relier entre elles par des crampons de fer fixés avec du plomb fondu. Les constructions du Pirée furent, selon Thucydide, consolidées de la même manière. Sous le règne de Salomon, les galènes servaient au vernissage des poteries.

Le plomb était importé, en Grèce et en Egypte, disent MM. Petitgand et Ronna, avec le cuivre, l'or et l'argent, par les Phéniciens qui, le tirant en partie de l'Espagne, en trafiquaient avec les peuples d'Occident : ils en chargeaient leurs ancres et la proue de leurs navires.

« Pline en parle sous le nom de plomb noir, et, bien qu'il n'ait connu qu'une partie de ses propriétés, il avait su le distinguer de l'étain qu'on falsifiait déjà en l'y mêlant. Du temps de Cyrus, 599 ans avant J.-C., si l'on en croit Théognis, le plomb servait à l'affinage de l'or, mais ce fut plus tard seulement que l'affinage du plomb ou la coupellation paraît avoir été pratiqué : aux yeux des fondeurs romains, le plomb n'était qu'une impureté, une écume d'argent.

« Malgré sa vileté, le plomb eut ses emplois et ses préparations furent appliquées à des usages très divers. Les femmes de Lesbos l'incorporaient à leurs cosmétiques.

« Les Romains en couvraient leurs édifices et en faisaient des conduites pour amener l'eau à l'intérieur de leur demeures ; les frondeurs l'employaient sous forme de balles, et pendant longtemps la Bretagne paya son tribut au fisc romain

lingots de plomb. Dans plusieurs localités d'Angleterre, on a découvert des ıques de plomb dont les inscriptions portaient des noms d'empereurs ; sur ne d'elles, ramassée dans le Yorkshire, on lit d'un côté le nom de Domitianus, sur le revers, celui de « Brigantium ».

« On a retrouvé également sur les rives de la Méditerrannée des lingots portant marque du fondeur et d'une pureté telle, qu'on se demande quels étaient les océdés mis en œuvre pour y parvenir.

« Il ne paraît pas qu'on ait battu monnaie avec le plomb ; cependant, du nps de Septime Sévère, il servait à l'alliage des médailles, ce qui plus tard fut fendu pour réprimer l'industrie des faussaires et des faux monnayeurs.

« Mais si ces divers témoignages indiquent une industrie avancée, les histo-ıns ne nous en ont pas révélé les procédés. Les fourneaux alors en usage, mme semblent l'attester les spécimens trouvés au milieu de ces immenses tas scories laissés par l'antiquité sur les côtes d'Espagne, étaient des plus simples de dimensions très réduites. En outre, nous voyons en Toscane et dans l'An-lousie les mêmes types se reproduire sur les haldes où les minerais de cuivre t été traités. Les appareils que nous employons aujourd'hui diffèrent peu de ux des anciens, et tel qui s'imagine avoir inventé un nouvel instrument, mieux mbiné, n'a fait, en résumé, que reproduire à son issu des types dont l'origine perd dans la nuit des temps ».

Dans le traitement le plus primitif, on grillait la galène pour en chasser le ıufre; on traitait ensuite le mélange d'oxyde et de sulfate, qui résultait de ce gril-ge, par le charbon de bois dans un fourneau à manche. Les types de ces four-ıaux antiques de réduction furent sensiblement les mêmes dans l'Attique, en spagne, en Angleterre et en Toscane, pour le traitement du plomb, du cuivre, u fer ou de l'étain.

L'Espagne et les Gaules possédaient les principales mines de plomb exploi-ées par les Romains. Les mines de Carthagène employaient dans les derniers ımps de la République romaine 40.000 esclaves, et rapportaient 25.000 drach-ıes par jour, d'après Strabon. Les Romains savaient que le minerai de plomb st généralement argentifère; aussi la galène était-elle soumise à un traitement réalable afin d'en retirer l'argent qu'elle contenait.

En France, les mines de plomb furent exploitées d'une manière assez avanta-euse aux XIVe, XVe et XVIe siècles, principalement dans les Vosges et la Niè-re. La plupart de ces mines furent abandonnées dans la deuxième moitié du .VIIIe siècle.

« Dans l'alchimie, on a comparé le plomb à Saturne, non-seulement parce u'on a cru ce métal comme le plus vieux et le père des autres, mais encore arce qu'on le regardait comme très froid ; parce qu'on lui attribuait la pro-riété d'absorber et de détruire en apparence presque tous les métaux, comme ı fable disait que Saturne, le père des dieux, avait mangé ses enfants. Le signe u plomb, le même que celui de la planète Saturne, représenté autrefois par un roissant placé au bas et à droite, et surmonté à gauche par la croix, image de a qualité rongeante et acide, signifiait, suivant les alchimistes, que, malgré cer-aines analogies cachées avec l'argent, il était presque tout entier corrosif ; ce qui

prouvait, d'après eux, son action délétère et comme narcotique sur l'économie animale. C'est un des métaux que les alchimistes ont le plus tourmenté à leur manière, et sur lequel ils ont fourni le plus de procédés et d'expériences à l'alchimie. Ils ont eu la prétention de le convertir en argent, et même encore c'est un de ceux sur lesquels, à les entendre, leur *poudre de projection* avait le plus d'effet.

« Aux travaux singuliers et malheureux des alchimistes sur le plomb, ont succédé ceux des chimistes pharmacologistes, qui se sont proposé le but non moins chimérique, mais au moins plus utile et plus philosophique, d'enchaîner les fâcheuses propriétés de ce métal, et de le rendre avantageux à l'art de guérir. Leurs efforts, sans être entièrement infructueux, n'ont point eu le succès qu'ils cherchaient à obtenir. Les préparations de plomb, de quelque manière qu'elles soient faites, ne perdent point leur propriété engourdissante et paralysante ; on n'en a jamais pu tirer un parti avantageux que comme topique : encore leur administration exige-t-elle une grande prudence, et ne doit-elle être confiée qu'à des hommes très éclairés. Mais, tout en cherchant à mitiger l'âcreté du plomb, les premiers chimistes qui s'en sont occupés sous le point de vue pharmaceutique lui ont reconnu beaucoup de propriétés, et ont contribué en grande partie à son histoire chimique et philosophique.

« C'est de ces divers travaux préliminaires qu'ont profité les auteurs d'ouvrages systématiques de chimie, pour déterminer les propriétés spéciales et caractéristiques du plomb. Chacun de ces auteurs, de ceux surtout qui ont rédigé leurs traités d'après les démonstrations expérimentales qu'ils ont faites sur la science, et l'on conçoit bien que ce sont les seuls qui ont pu en embrasser l'ensemble autant que les détails, a enrichi l'histoire du plomb de quelques découvertes ou de quelques séries de recherches ou d'essais qui lui sont propres. Ainsi l'on voit peu à peu les détails de procédés, d'expériences, de résultats, s'augmenter sur le plomb dans les ouvrages successifs de Barner, Bohnius, Staal, Boerhaave, Juncker, Shaw, Macquer, Wallerius, Spielman, Cartheuser, Baumé, et surtout dans les traités plus modernes de Wasserberg et de Gren, qui, aux expériences de leurs prédécesseurs, ont ajouté leurs propres expériences.

« Les minéralogistes, les docimastiques et les métallurgistes, de leur côté, ont également concouru à compléter l'histoire des propriétés chimiques du plomb. C'est même à cet égard un des métaux qui a été le mieux étudié; et qui est aussi le mieux connu, sous le rapport de ses essais et de son exploitation. Quoiqu'il n'ait pas eu plus que l'étain, au moins considéré chimiquement, d'historien particulier et monographe, on trouve dans la bibliographie chimique un grand nombre de dissertations sur quelques-unes de ses propriétés ou de ses combinaisons, ou sur quelques parties de ses usages si multipliés et si importants. On s'est spécialement occupé de ses essais, de ses dissolutions, de ses oxydes et de ses alliages avec d'autres métaux considérés surtout du côté des arts. » (Fourcroy, *Système des Connaissances chimiques*).

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU PLOMB

Litharge. — La litharge est appelée par Dioscoride λιθάργυρος, et par Pline, *ories de plomb*. On en distinguait deux espèces : l'une, appelée *chrysitis*, pro-enait de la purification de l'or au moyen du plomb ; l'autre, *argyritis*, était le sultat de la purification de l'argent par ce même moyen. On la préparait en ivisant le plomb en lames minces, et en chauffant ces lames, que l'on remuait vec une baguette de fer, jusqu'à ce que le métal se soit converti en cendres.

Minium. — Le minium, qui était surtout employé par les anciens dans la einture, s'obtenait pendant la calcination du minerai de plomb. On le sophis-iquait avec de la chaux. « Pour reconnaître cette fraude, dit Vitruve, il faut mettre du minium (soupçonné impur) sur une lame de fer que l'on chauffe jusqu'à l'incandescence. Si alors le minium, de rouge qu'il était, devient noir, et qu'étant refroidi, il reprenne sa première couleur, on peut être assuré qu'il n'est point sophistiqué. »

Carbonate de plomb. — La céruse était connue des Romains et des Grecs. On la préparait de la manière suivante : « On met, dit Pline, des lames de plomb dans des outres remplies de vinaigre, qu'on tient bouchées pendant huit jours. Il se forme sur ces lames une crasse qu'on râcle ; on replonge ensuite ces lames dans les outres, on les râcle de nouveau au bout d'un certain temps, et on continue cette opération jusqu'à ce qu'elles soient toutes consumées. »

Suivant Vitruve « les Rhodiens mettent du sarment dans des tonneaux où ils versent du vinaigre, puis ils placent sur ce sarment des lames de plomb, enfin ils ferment les tonneaux avec des couvercles. Après un certain laps de temps, ils ouvrent ces tonneaux et trouvent le plomb changé en céruse. L'*ærugo* ou *eruca* se fait de la même manière, en employant des lames de cuivre, au lieu de lames de plomb. »

Les principales fabriques de céruse étaient établies à Rhodes, à Corinthe, à Lacédémone et à Pouzzoles.

La céruse, soumise au grillage, était convertie en minium. Elle était employée comme fard par les dames romaines.

Acétate de plomb. — Ce sel est connu depuis longtemps. Isaac le Hollandais et Raymond Lulle en font mention.

CUIVRE

Comme l'or et l'argent, le cuivre se trouve dans la nature à l'état natif. Il paraît avoir pris place dans les usages de la vie, en même temps que ces deux métaux.

« Certaines espèces minérales, dit Fournet, jouissent naturellement des qualités qui caractérisent les métaux proprements dits, c'est-à-dire qu'ils en possè-

dent l'éclat, la malléabilité, la ténacité et la pesanteur. Tels sont en particulier l'or, avec certains minerais d'argent et de cuivre. Ils sont dits *natifs* à cause de cette pureté originelle. Le dernier est spécialement abondant aux alentours du lac supérieur, dans l'Amérique septentrionale. Là, ses masses d'un volume parfois considérable, furent exploitées par les Indiens qui en détachèrent péniblement, à coup de haches de pierre, les angles les plus saillants. Les morceaux se façonnaient, à froid ou à chaud, avec le marteau, et ensuite les objets obtenus étaient transportés au loin dans le Mexique et jusque dans le Pérou. Toutefois, les gîtes de ce cuivre métallique ou natif ne se montrant en Europe qu'exceptionnellement, leurs produits ne doivent pas nous arrêter plus longtemps.

« Des minerais du même métal, mais d'une autre classe, jouissent d'une aptitude toute spéciale pour se modifier d'une façon qui nous paraîtrait vraiment merveilleuse si l'habitude ne nous avait pas endurci l'imagination à l'égard de ces transformations. Parmi ceux-ci, il faut spécialement distinguer des pierres douées de belles couleurs rouges, bleues ou vertes, le cuivre oxydulé, la malachite et l'azurite, qui se présentant fréquemment aux affleurements des filons, n'étaient certes pas difficiles à trouver. Une seconde particularité, plus importante, à notre point de vue, consiste dans la complète interversion qu'éprouvent leurs propriétés premières, du moment où étant placés au milieu de charbons ardents, ils en subissent l'influence réductive sans cependant arriver au point de la fusion. De tendres et fragiles qu'ils étaient, ils se changent, à peu de frais, en masses rouges, ternes, très tenaces, très poreuses, véritables *éponges* que la rayure rend de suite éclatantes. J'ai démontré, dans une autre occasion, comment à l'aide de simples martelages effectués pendant que ces éponges sont encore chaudes, leur tissu lâche peut être facilement condensé au point que la masse se convertit en une pièce à la fois dure et ductile. En un mot, par des moyens très élémentaires, la pierre devient métal, et j'ajoute que la substance n'étant pas très réfractaire, un coup de feu plus intense suffit pour liquéfier le tout, de manière à produire des culots ou des barres dont le forgeage tire, à volonté, des formes très variées. Je laisse à juger de la surprise et de la joie que dut éprouver le premier métallurgiste. Son nom ne nous est point parfaitement connu. Nous savons seulement qu'il fut en quelque sorte divinisé sous le titre de Vulcain. Ce n'était pas trop pour le paganisme ; car, désormais, l'homme affranchi des entraves que lui occasionnait la fragilité de la pierre, allait progresser à pas de géant.

« Cependant, les gîtes des espèces susdites étant assez rares et surtout trop faciles à épuiser, le mineur dut s'attacher à découvrir des masses plus soutenues. D'essais en essais, sur les minerais de la classe des pyrites, il arriva à reconnaître, d'après leurs belles couleurs jaunes, celles qui sont cuprifères, étant sans doute guidé en cela par leur association avec les oxydules, les malachites et les azurites. Mais parvenu à ce point, une difficulté plus grande fut celle de trouver le moyen d'en tirer parti, car une composition complexe rend le traitement difficile. Des caléfactions répétées débarrassèrent ces sulfures de leur soufre. C'était un premier pas qu'il s'agissait pourtant de compléter à cause de la présence du fer, métal dont la chaleur seule n'effectue point le départ. Eh bien ! l'ar-

ıal de la cuisine était là. Tour à tour ses sels divers furent mis en usage, si n que le cuivre put se montrer de nouveau avec toutes ses propriétés caracistiques. En effet, les expériences de M. Berthier suffisent pour établir que la ion de ces pyrites, avec un flux désulfurant, tel qu'un carbonate alcalin et le re, permet d'arriver au résultat désiré, sauf une déperdition variable dont, ıs doute, les primitifs opérateurs ne s'inquiétaient en aucune façon.

« La silice intervint ensuite, et grâce aux échantillons rapportés par M. Gauy, il a été possible d'apprécier la façon toute heureuse avec laquelle les anıns fondeurs ont fait fonctionner chimiquement un corps dont, jusqu'à préıt, la valeur n'est ressortie que de ses usages purement mécanique à l'état de ex. Devenue un fondant énergique, malgré ses qualités réfractaires quand e est isolée, cette silice servit à débarrasser le métal de ses parties hétérogès qui passèrent avec elle, à l'état de silicates, dans la scorie dont se recouvre bain métallique pendant la fusion et la réduction des minerais.

« Il s'agit de Chypre située à proximité de Tyr, île aujourd'hui presque dérte, infestée par les fièvres, mais qui ayant été un des pays les plus beaux, les us riches de l'antiquité, fut dédiée à la déesse des voluptés. Hésiode, Héroıte, Homère, Strabon, Virgile, Ovide s'accordent à considérer Vénus comme ant sa divinité tutélaire. Ce n'est pas ici le cas d'errer à sa recherche dans les ıux bosquets d'Italie, de visiter les remises de son char et de ses colombes à ıphos, et encore moins de remonter aux orgies de son culte à Amathonte. Il ıus faut aborder l'étude de l'une des plus importantes de toutes les inventions la métallurgie, et, dans ce but, il importe peu de remonter à la naissance de déesse, d'établir le nombre et les noms de ses maris, Adonis, Mars, Vulcain, ıchise, Mercure, etc. Un seul suffira. Adoptant les idées de Newton, nous adettrons qu'elle eut pour époux Thoas surnommé Cyrinas, roi du pays, et qui, ı dire de Pline, y inventa, quelque temps avant le siège de Troie, l'art d'exoiter les mines, aussi bien que les tenailles, le marteau de forge, l'enclume et levier.

« Evidemment l'historien exagère à l'égard de ces divers points ; mais la loire du bienfaisant monarque ne souffrira nullement si l'on réduit ses prétenons à celle d'avoir imaginé l'emploi de la silice qui, jusqu'à présent du moins, e peut être attribué à nul autre qu'à lui. D'ailleurs, des scories rassemblées à ithrodonta, Corno, Lisso, Lefcara, Poli-tou-Chrysocou et sur le sommet des onts Olympes, ayant été soumises aux analyses de M. Terreil indiquèrent, par ur composition aussi bien que par leurs facies, deux périodes métallurgies parfaitement distinctes, celles des parties hautes de l'île étant rougeâtres, ındis que les autres, beaucoup plus abondantes, offrent un aspect velouté noir, ıelquefois cristallin, avec de petites portions de mattes. En outre, leurs éléents constituants sont loin d'être les mêmes, comme on peut le voir par les déils suivants :

	Scories des sommités des Monts Olympes	Moyenne des scories des autres localités
Silice	5,00	28,85
Alumine	10,84	1,16
Protoxyde de fer	»	28,75
Peroxyde de fer	80,18	traces
Sesquioxyde de manganèsse	traces	33,72
Chlorures alcalins	traces	traces
Oxyde de cuivre	traces	0,56
Corps divers	4,63	6,96
Totaux	100,65	100,00

« Dans l'état actuel du traitement des métaux, il serait, je crois, fort difficile de tirer parti du premier composé. En fait de scories rouges, provenant de la fusion des matières cuprifères, je ne connais que celles qui sont teintées par le protoxyde de cuivre, principe colorant très énergique, en même temps qu'il est fort enclin à jouer le rôle de fondant. Pourtant, ici. je n'en vois que des traces, contrairement aux idées qu'il faut se faire des résultats d'opérations extrêmement anciennes, et d'autre part, l'état rubigineux des masses peut s'expliquer par la surabondance du peroxyde de fer. Toutefois, dans l'impossibilité de constater plus amplement les faits, je dois relater ce qui m'est donné pour en conclure que, du temps de leur production, la silice n'était pas mise en usage. Sa quantité indiquée par l'analyse, et surtout l'alumine, pouvant tout simplement provenir des gangues du minerai, il devient assez probable que, de leur temps, la fonte ne s'effectuait encore qu'avec le secours de sels solubles, circonstance qui expliquerait la présence des traces de chlorures décélées par M. Terreil.

« Il n'en est plus de même des scories de la seconde classe. Elles trahissent une révolution complète dans l'art de la fonderie du cuivre, révolution effectuée par Cyniras, et qui, en tout cas, aurait suffi à elle seule pour provoquer la reconnaissance des métallurgistes, de manière à immortaliser son nom. En effet, ce dissolvant de l'oxyde de fer, à la fois si énergique aux hautes températures et sans valeur à cause de son abondance, faisait immédiatement sortir les opérations du cadre des petits ateliers où les fondants salins étaient en vigueur. Aussi, d'énormes monceaux de scories demeurés sur les autres points, établissent largement la grandeur des exploitations.

« Ce n'est pas tout. A côté de l'oxyde de fer vient celui de manganèse dont l'analyse fait ressortir la proportion à peu près égale dans les scories. Eh bien! sans doute, le fer de celles-ci provient tout simplement de la quantité contenue naturellement, à l'état de sulfure, dans le cuivre pyriteux d'où elle a été séparée par la silice; mais le manganèse, autre puissante base pour cette même silice, n'a pu se trouver lié au minerai qu'à l'état de carbonate rose ou bien à celui de peroxyde, résultat de la décomposition de ce même carbonate. Dans l'un comme dans l'autre cas, il paraîtrait que les ouvriers de Cyniras se gardaient bien de l'éliminer dans leurs triages, et quand même il n'eût pas été associé au minerai, à titre de gangue ordinaire, l'île ne s'en trouvait pas pour

cela dépourvue, car M. Gaudy annonce en avoir reconnu de nombreux gisements. On pouvait donc, de côté et d'autre, ramasser les quantités nécessaires pour faire l'office de fondant.

« Par cette addition, les anciens fondeurs obtenaient deux avantages essentiels. D'abord, ils sursaturaient leur scorie de bases fortes, par conséquent très capables au déplacement de l'oxyde de cuivre, et, de cette façon, le traitement cypriote se trouvait déjà tout aussi rationnellement combiné que le fut celui auquel j'ai eu recours à Pont-Gibaud, vers 1829, pour le minerai de plomb, conformément aux vérifications de M. Berthier. Ensuite, par la réunion des oxydes de fer et de manganèse, ces habiles mineurs se conformaient à la loi de facile fusibilité des composés multiples, pour activer d'autant leurs opérations.....Enfin, l'on remarquera encore une fois la présence des chlorures, corps qui n'appartiennent plus à nos scories actuelles, mais dont M. Terreil a signalé les traces dans chacune de ses analyses dont j'ai vérifié l'exactitude à cet égard. Faut-il supposer que les oxy-chlorures cupriques abondaient dans les mines de Chypre. Je préfère admettre que conservant, au moins en partie, leurs anciennes habitudes, les fondeurs continuaient à ajouter le sel de cuisine aux autres fondants nouvellement adoptés, et qu'il a laissé les vestiges de son emploi dans le produit complexe qui constitue la scorie.

« En résumé, grâce aux modifications que je me plais à attribuer à Cyniras, la métallurgie d'avant le siège de Troie était, dans ce qu'elle a d'essentiel, parfaitement d'accord avec les principes actuels, et je me trouve en cela devancé d'environ 3.000 ans. Ce serait profondément humiliant pour un élève de M. Berthier, s'il n'avait pas la ressource de se rejeter sur la théorie que certainement Cyniras ne possédait point, tandis qu'elle me servit de guide pour retomber sur ses procédés. Du reste, on remarquera que, dès lors, la production de l'île de Chypre s'éleva au point de faire dériver le nom latin *cuprum* de celui du pays *Cyprius*, et il devient impossible de douter que la richesse enfantée par les mines n'ait contribué puissamment à l'antique opulence de la contrée. Elle fut si grande que dans un moment de pénurie du trésor, le Sénat romain ordonna, sans scrupule, la confiscation de ses valeurs........

« A Chypre, les masses métalliques, disposées en filons, accompagnèrent l'épanchement de roches serpentineuses. Elles firent naître l'île avec ses Monts Olympes, pendant une époque très récente géologiquement parlant, puisque la violence des injections venant des profondeurs souterraines s'exerça sur les dépôts tertiaires moyens, en les bouleversant en divers sens. Enfin, qu'on le remarque bien, ici le cuivre est rapproché du manganèse comme dans le Lyonnais, comme autour du Rio-Tinto en Espagne, comme à St-Marcel en Piémont, et comme dans les environs de la Lahn, près de Coblentz. Cet aperçu donne une plus grande importance à la loi d'association des deux métaux dont j'ai tenté l'établissement dans une précédente occasion.

« J'ai dit que le cuivre fut employé en Amérique où il servait, entre autres, même en guise de fer pour l'exploitation des filons. Les Indiens n'en abandonnèrent l'emploi qu'avec une certaine difficulté, et cet amour pour leur ancien

métal se conçoit facilement, quand on se rappelle que les gîtes argentifères qu'ils exploitaient avec son concours se composent, en partie, de matières oxydées, pourries, désignées sous les noms de *Pacos et Colorados*. Chose surtout digne d'attention, c'est que ces Indiens avaient aussi des outils du même métal, assez durs pour permettre de sculpter et de graver les amphibolites, les porphyres et autres roches de cette catégorie. Etaient-ils réellement en cuivre pur, et dans le cas où il s'agirait d'un alliage, ne serait-il pas de quelqu'importance d'en connaître la composition ? Les couteaux des Bulgares, ainsi que diverses armes de l'Indoustan, étaient de cuivre rouge. En Suisse, on ne l'a rencontré qu'à l'état de rares culots, près d'une antique fonderie, située à Echallons, circonstances desquelles on a conclu que ces masses furent importées pour servir à la fabrication du bronze ; mais rien n'empêche d'admettre qu'on les obtenait par le traitement des minerais des Alpes.

« Abordant d'ailleurs la question d'une façon générale, je me déclare disposé à croire que la rareté des pièces de ce genre, en Europe, provient tout simplement de leur refonte dont on dut s'occuper à l'époque où le bronze, plus traitable, devient d'un usage vulgaire. Dans cette hypothèse, disparaîtrait l'idée d'après laquelle l'industrie du cuivre a été inventée ailleurs. Il ne serait plus nécessaire de supposer que l'Orient nous a fourni, à la fois, le cuivre avec l'étain. Les mines des deux métaux sont plus ou moins juxtaposées en Angleterre comme en Saxe, et, tant que les faits ne seront pas clairement établis, je pense qu'il ne faut pas pousser le système de l'orientalisme jusqu'au point de refuser à nos mineurs la dose d'intelligence nécessaire pour arriver à obtenir chacun de ces métaux. Plus d'une fois des découvertes semblables ont été faites dans des pays différents. »

Les anciens eurent donc recours, pour la production du cuivre, d'abord au cuivre natif et aux carbonates de cuivre ; puis lorsque ces ressources vinrent à leur manquer, par suite de leur épuisement, ils durent s'adresser aux pyrites de cuivre, beaucoup plus difficile à traiter.

« Comme le cuivre est moins difficile à fondre que le fer, dit Buffon, il a été employé longtemps auparavant pour fabriquer les armes et les instruments d'agriculture.

« Nos premiers pères ont donc usé, consommé les premiers cuivres de l'ancienne nature ; c'est, ce me semble, par cette raison que nous ne trouvons presque plus de ce cuivre primitif dans notre Europe non plus qu'en Asie, il a été consommé par l'usage qu'en ont fait les habitants de ces deux parties du monde très anciennement peuplées et policées, au lieu qu'en Afrique, et sutout dans le continent de l'Amérique, où les hommes sont plus nouveaux et n'ont jamais été bien civilisés, on trouve encore aujourd'hui des blocs énormes de cuivre en masse qui n'a besoin que d'une première fusion pour donner un métal pur, tandis que tout le cuivre minéralisé et qui se présente sous la forme de pyrites, demande de grands travaux, plusieurs feux de grillage, et même plusieurs fontes avant qu'on puisse le réduire en bon métal ; cependant ce cuivre minéralisé est presque le seul que l'on trouve aujourd'hui en Europe ; le cuivre primitif a été épuisé, et s'il en reste encore, ce n'est que dans l'intérieur des montagnes où

us n'avons pu fouiller, tandis qu'en Amérique il se présente à nu, non seulement sur les montagnes, mais jusque dans les plaines et les lacs ».

M. Berthelot a examiné une petite figurine votive trouvée dans les fouilles de Tello, qui, d'après M. Oppert, daterait de quatre mille ans avant notre ère. « Cette figurine, dit M. Berthelot, est recouverte d'une épaisse patine verte. Au-dessous de la patine se trouve une couche rouge, constituée par le métal, profondément altéré et oxydé dans la moyenne partie de son épaisseur. Puis vient un noyau métallique rouge, qui offre l'apparence et la ténacité du cuivre proprement dit : c'est le dernier reste du métal primitif, progressivement détruit par les actions naturelles.

« J'ai analysé ces différentes parties.

« La patine verte superficielle est un mélange de carbonate de cuivre et d'oxychlorure de cuivre hydraté. Ce dernier composé est bien connu des minéralogistes sous le nom d'*akatamite*. Il résulte de l'altération du métal par les eaux saumâtres, avec lesquelles la figurine s'est trouvée en contact pendant la suite des temps.

« La couche moyenne est du protoxyde de cuivre à peu près pur, ne renfermant ni étain, ni antimoine, ni plomb ou métal analogue, ni zinc, à dose notable ; elle résulte d'une altération lente du cuivre métallique.

« Enfin le noyau est constitué par du cuivre métallique, très sensiblement pur. »

De l'absence de l'étain dans le cuivre de Tello, M. Berthelot en conclut que probablement, à l'époque éloignée de la fabrication de cet objet, l'étain n'était pas encore connu en Chaldée.

Près de Conway, en Angleterre. on a retrouvé des lingots et des scories de cuivre qui datent de l'époque romaine.

Une simple fusion suffisait alors pour avoir le métal. Pline donne peu de renseignements sur la métallurgie du cuivre ; il dit tout simplement que le cuivre s'exploitait comme les autres métaux, et qu'on soumettait ensuite le minerai à l'action du feu. Il signale ailleurs le grillage des minerais de cuivre à Capoue, et ajoute que, dans l'île de Chypre et dans l'Acarnanie, après le grillage des pyrites, on calcinait le produit avec du miel. Le miel, dans ce cas, agissait par son carbone, mais ce procédé de réduction ne devait pas être économique.

Le carbonate de cuivre employé alors devait souvent renfermer de la calamine. Pline, à propos des usines à cuivre de l'île de Chypre, parle de l'oxyde blanc qui se rassemblait au sommet du fourneau. D'après Posidonius, le minerai de l'Espagne méridionale était tellement riche que le métal obtenu représentait le quart de la masse extraite.

De La Sauvagère a donné le croquis d'une série de fours en briques d'origine romaine trouvés dans des fouilles, près de Marsal. Ces fours, du type des fours de boulanger, étaient elliptiques, de 2 mètres au grand diamètre et de 1 m. 65 au petit, et de 0 m. 80 de hauteur sous clef. Ils étaient rangés en ligne et tournaient leur porte, de 0 m. 40 de largeur, les uns d'un côté, les autres de l'autre. La sole était formée de grandes briques d'argile fine et recélait des parcelles de cuivre. On trouva dans les fouilles des débris de poteries portant la marque CASSIVS.

Ces fours devaient servir au traitement du cuivre, et présentent une première application du four à réverbère, dans laquelle le foyer et le laboratoire ne sont pas encore séparés (Léger, *Les travaux publics aux temps des Romains*).

Certains minerais difficiles à traiter, comme ceux de Rammelsberg (pyrite très ferrugineuse) ne furent utilisés que très tard. « Ce fut vers l'an 1577, dit Schlutter, qu'on commença à tirer du cuivre de la mine de Rammelsberg. Un nommé Georges Nesler, fondeur de Joachimsthal en Bohême, fut le premier qui fit cette fonte ; il faisait d'abord trier la mine de cuivre, il en faisait mettre deux à trois cents quintaux sur du bois dans un seul grillage ; il l'allumait et, quand ce grillage était affaissé, il le couvrait partout avec de la mine fort menue et humectée, de l'épaisseur de trois à quatre doigts, et il le laissait en cet état jusqu'à ce que le feu fût éteint ; ensuite il faisait porter cette mine grillée dans une grande cuve, et mettait de l'eau dessus ; il y faisait macérer la mine pendant vingt-quatre heures, pour en faire une lessive dont on fabriquait ensuite du vitriol ; puis on ôtait la mine de la cuve, on la brisait en morceaux de la grosseur d'un œuf, on en prenait trente brouettées et l'on ajoutait dix à douze brouettées de scories. Il fallait qu'un fondeur et son aide fondissent cette quantité dans l'espace de 24 heures ; on en tirait cinq à six quintaux de matte. Lorsqu'on avait amassé cent quintaux de cette matte, on la grillait deux fois ; après quoi on la remettait dans la cuve avec de l'eau pour en tirer une seconde lessive, dont on faisait encore du vitriol. On prenait 24 brouettées de cette matte grillée et lessivée, à laquelle on ajoutait du plomb frais de litharge et du test pour les fondre ensemble. On grillait cinq à six fois la matte qui provenait de cette fonte ; on la refondait encore avec du plomb frais de litharge et du test, mais comme l'œuvre de ces fontes contenait du cuivre, on le mettait à la liquation. La matte de la dernière fonte se grille encore trois fois avant d'être fondue en cuivre noir. »

Les mines de Thuringe étaient exploitées sous Charlemagne ; celles de Hartz furent ouvertes en 968. Au XVIe siècle, les mines de l'Erzgebige étaient très prospères. Au XVe siècle, les fabriques de cuivre de Mansfeld, de Hesse et de Thuringe étaient en pleine activité.

Le cuivre a très probablement précédé le fer. On savait lui donner une trempe qui le rendait propre aux mêmes usages que celui-ci ; on l'employait pour la fabrication des armes et des outils d'agriculture. Les héros d'Homère avaient des armes en cuivre. Suivant Hésiode, les hommes de la troisième génération avaient « des armes en cuivre, des maisons en cuivre, et ils travaillaient la terre avec le cuivre ; le fer noir n'existait pas. » Lucrèce traduit ces vers du poète grec par les suivants :

« Et prior æris erat quam ferri cognitus usus ;
« Ære solum terræ tractabant, æreque belli
« Miscebant fluctus, et vulnera vasta ferebant. »

« L'usage du cuivre était inconnu avant celui du fer ; c'est avec le cuivre qu'ils retournaient la surface de la terre, avec le cuivre qu'ils bouleversaient les flots des combattants et qu'ils faisaient de larges blessures. »

« Le sol de la Grèce, disent Petitgand et Ronna, était riche en mines; témoin les noms si fréquents de *Chalcé*, de *Chalcis*, de *Chalcitis*, donnés à des îles et à des villes, et qui ne peuvent dériver que de χαλκός : preuve que ce métal y abondait : Chalcis, dans l'Eubée, était renommée par sa fertilité en cuivre ; les habitants de l'île, habiles dans son élaboration, s'énorgueillissaient d'en être les premiers inventeurs. On citait une célèbre mine située au-dessus de Cisthène, ville de la Troade, dans l'intérieur des terres.

« Des Lydiens, qui avaient appris leur art des Dactyles, vinrent s'établir sur les côtes de l'Ombrie maritime où les mines de cuivre étaient répandues; ils acquirent, sous le nom d'Etrusques, une réputation d'habileté qui se maintint longtemps sous la domination des Romains, auxquels ils enseignèrent les procédés de fusion transmis plus tard à toute l'Italie.

« Les Romains n'eurent d'abord que le mot *æs* pour désigner le cuivre naturel ou mélangé, c'est-à-dire allié. Par extension, ce mot désignait d'une manière générale le signe d'échange : *æs publicum*, *æs alienum*, comme on dit le trésor public, l'argent d'autrui. Cinquante-sept ans avant l'ère chrétienne, les Romains, maîtres de Chypre, imprimèrent à l'exploitation des mines une telle activité, que le cuivre se répandit dans tout l'empire. Les produits étaient si importants, qu'Hérode ayant offert à Auguste la somme de trois cents talents pour donner des jeux au peuple romain, l'empereur lui accorda en retour la moitié des revenus des mines de l'île, et lui confia le soin d'administrer l'autre moitié. Le cuivre de Chypre étant devenu d'un emploi à peu près exclusif, le mot *æs* fut qualifié de *cyprium*. Le mot *cuprum*, d'où s'est formé le mot *cuivre*, ne fut adopté que beaucoup plus tard. Ce métal avait de nombreux usages chez les Romains qui en fabriquaient des socs de charrue, des haches, des épées, des fers de lance et d'autres armes; on peut croire qu'ils en exploitaient des gisements considérables, non seulement dans l'île de Chypre, mais encore en Espagne, en Afrique et en Arménie. »

Le troisième collège établi par le roi Numa fut composé des fondeurs de cuivre.

De même que les Egyptiens et les Grecs, les Romains forgeaient le cuivre et ses alliages, et savaient les durcir à la suite de recuits successifs, pour les tremper et leur donner le tranchant de l'acier. Ils les rendaient ainsi propres aux mêmes usages que le fer.

En 1751, eut lieu à l'Académie des Inscriptions une discussion curieuse sur la trempe du cuivre.

« Il y a aujourd'hui un peu plus d'un siècle, dit M. Rossignol, c'était au mois de juin de l'année 1751, qu'on apporta sous les yeux de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres sept épées de cuivre jaune, avec une roue creuse, un morceau de cuivre ressemblant à un fer de lance et quelques petites pièces de même métal, déterrés à Gensac près de Gannat en Bourbonnais.

« La vue de ces débris, des épées surtout souleva, d'abord un grand nombre de questions et partagea les avis des académiciens. Deux sentiments se trouvèrent aux prises : les uns soutenant que c'étaient des armes de combat; les autres, qu'elles n'avaient jamais été fabriquées pour la guerre. Mais on ne tarda pas à

s'apercevoir que pour terminer la dispute, il fallait abandonner le terrain de l'archéologie pure, et se transporter sur celui de la science; on en vint donc à examiner si les anciens avaient employé le cuivre à la guerre dans leurs armes offensives. Ici trois champions descendirent dans la lice, le comte de Caylus, Lévesque de La Ravalière et l'abbé Barthélemy.

« Le comte avait décidé du premier coup d'œil que les épées étaient antiques, et de fabrique romaine. Pour appuyer la décision de l'archéologue, il soutint que les anciens se servaient du cuivre dans leurs armes offensives et défensives; et il tâcha de le prouver par les monuments, par les raisons physiques et par l'expérience. Par les monuments, en montrant que toutes les armes antiques découvertes jusque là étaient, à quelques rares exceptions près, de ce métal; par les raisons physiques, en observant que le cuivre est beaucoup plus aisé à fondre que le fer, d'où il suit que la première de ces substances a dû être employée longtemps avant la seconde, ce que confirme l'histoire; par l'expérience, en faisant fabriquer lui-même des épées toutes pareilles à celles de Gensac, et en communiquant au cuivre, à l'aide de la trempe, toutes les propriétés du fer.

« Lévesque de La Ravalière prit le contre-pied du comte de Caylus. Celui-ci s'étant faiblement appuyé sur les témoignages des auteurs, son antagoniste déploya un grand luxe de citations sacrées et profanes, et s'efforça de prouver que ni les Grecs, ni les Romains, ni les Gaulois, ni les Francs n'avaient employé le cuivre pour leurs armes offensives. Mais il fit de son érudition un emploi peu critique; écartant les témoignages qui lui étaient contraires, produisant ceux qui le servaient, il conclut du particulier au général, et de ce qu'il voyait le fer mentionné quelquefois avec le cuivre dans les auteurs les plus anciens, il en inféra l'usage exclusif du premier de ces métaux. Quant à la destination des débris découverts, il conjectura que c'étaient des monuments de fêtes et d'exercices de chevalerie, tournois et joûtes, si communs aux XII[e] et XIII[e] siècles.

« La vérité était entre ces deux extrêmes : c'est là que la chercha et la trouva l'abbé Barthélemy. Par un intelligent et sage emploi du témoignage des auteurs, Barthélemy établit solidement : 1° que les premières armes des Grecs furent de cuivre; 2° que les armes de fer s'introduisirent vers l'époque de la guerre de Troie, sans exclure d'abord les autres; que dans les siècles suivants, les armes de cuivre ne sont plus mentionnées comme étant en usage. Ce troisième point l'ayant amené à dire son avis sur les épées déterrées à Gensac, l'illustre abbé ajouta que, si du silence des auteurs on devait conclure que les Romains n'avaient point employé le cuivre pour leurs armes offensives, il inclinait à les attribuer à des Francs du temps de Childéric; et il en donna quelques raisons. »

Buffon soutenait que les anciens avaient possédé le secret de donner au cuivre une dureté particulière. « Les Egyptiens, les Grecs et les Romains, disait-il, savaient donner au cuivre un grand degré de dureté, soit par la trempe, soit par le mélange de l'étain ou de quelque autre minéral, et ils rendaient leurs instruments et leurs armes de cuivre propres à tous les usages auxquels nous employons ceux de fer. »

Mougez, dans ses *Mémoires sur le bronze des anciens*, a essayé de réfuter l'opinion relative à la trempe du cuivre. Cet académicien prétendit que la trempe, loin de durcir ce métal, l'amollissait, et qu'aucun écrivain n'avait mentionné une opération semblable.

Mais le comte de Caylus pria Geoffroy de faire quelques essais sur la trempe du cuivre, qui réussirent assez bien. « J'ai cherché, dit Geoffroy, à imiter pour la dureté et le tranchant une épée romaine, et je crois n'y avoir pas trop mal réussi dans celle que j'ai remise à M. le comte de Caylus. »

La seconde objection de Mougez n'est pas meilleure que la première. Un assez grand nombre d'auteurs anciens ont, en effet, parlé de la trempe du cuivre (Voir Rossignol, *Les métaux dans l'antiquité*, p. 238).

D'après les expériences de Darcet il résulte : 1° que le bronze rougi au feu et plongé dans l'eau froide est amolli d'une manière très sensible, aussi peut-on alors le travailler sur le tour, l'étendre sous le marteau, etc. ; 2° que le bronze chauffé au rouge et refroidi dans l'air devient dur, aigre et cassant. Les anciens, après avoir reparé à l'outil les pièces moulées et trempées à l'eau froide, les chauffaient de nouveau et les laissaient ensuite refroidir à l'air pour leur donner de la dureté.

On sait aujourd'hui, grâce aux recherches du colonel Caron, que des sabres de bronze, trempés d'après les procédés anciens sans doute, coupent parfaitement bien le bois le plus dur et entaillent des lingots de zinc sans ébrécher la lame.

L'airain de Corinthe était le plus célèbre ; il se composait de cuivre, d'or et d'argent dans des proportions déterminées. D'après Pline, on distinguait trois espèces de métal corinthien : « L'un où l'argent dominait et qui était blanc ; l'autre avait la couleur fauve de l'or, et le troisième était composé des trois métaux en proportions égales. »

Le nom générique d'*aurichalcum* était appliqué à divers alliages ; le plus estimé était celui de zinc et de cuivre rouge (*laiton*). Les anciens fabriquaient probablement le laiton directement à l'aide de la calamine et des minerais de cuivre ; Festus rapporte en effet que : « Pour faire de l'aurichalque, on projette de la cadmie sur du cuivre. »

« L'airain, dit Pline, qui sert à faire des statues ou des tables, se fait en ajoutant douze livres et demie de plomb argentain (*plumbum argentarium*) à cent livres de cuivre en fusion. »

« Or le *plomb argentain* est, non pas du plomb contenant de l'argent, mais un alliage de plomb et d'étain. Car Pline lui-même remarque, un peu plus loin, que l'on sophistique l'étain (*plumbum album*) en faisant fondre ensemble parties égales d'étain et de plomb, et que l'on appelle cet alliage *plomb argentain*. Le plomb argentain était donc un alliage assez semblable à l'alliage connu aujourd'hui sous le nom de *soudure des plombiers*. Il est probable que, dans beaucoup de cas, le plomb argentain était réellement de l'étain ; car on n'avait alors aucun moyen de distinguer chimiquement ce métal de ses alliages.

« Il existe, continue Pline, une autre espèce d'airain appelé airain de forme (*formalis temperatura æris*) qui prend facilement la couleur qu'on appelle grécanique ; cette espèce d'airain est un alliage de 100 parties de cuivre, de 10 par-

ties de plomb, et de 5 parties de plomb argentain. C'était là notre bronze ordinaire » (Hœfer).

Terminons ce chapitre, en rapportant ce que dit Fourcroy sur l'histoire du cuivre :

« Les alchimistes, dit Fourcroy, se sont beaucoup occupés du cuivre ; ils l'ont nommé *Vénus*, à cause de sa grande facilité à se combiner à beaucoup de corps, et surtout aux autres métaux, et à cause de l'espèce d'adultération qu'il porte dans ses alliages. En le représentant par un emblème appartenant à l'or, terminé vers le bas par le signe de la croix, ils l'ont considéré comme principalement formé d'or, mais masqué et altéré par un âcre ou corrosif qui le rendrait crud. Suivant eux, il ne s'agissait que de séparer cet âcre pour en obtenir l'or ; aussi ont-ils fait un grand nombre de travaux dans cet esprit, et plusieurs se sont-ils vantés d'avoir réussi à le transmuer en or fin. La couleur de ce métal la plus rapprochée de celle de l'or devait naturellement faire naître l'opinion qu'ils s'étaient formée à cet égard ; elle était encore fortifiée par les circonstances d'une foule de combinaisons métalliques où l'or prend la couleur du cuivre ; aussi les alchimistes se sont-ils livrés à de grandes et pénibles recherches sur le cuivre ; aussi est-ce dans leurs livres que les premiers auteurs systématiques de chimie ont puisé les connaissance qu'ils ont déposées dans l'ordre plus ou moins méthodique d'où est née peu à peu la science.

« On n'est pas moins redevable, pour les faits nombreux qu'ils ont fourni à l'exposition des propriétés du cuivre, d'un côté, aux minéralogistes et aux métallurgistes dont les opérations multipliées ont beaucoup servi aux méthodistes, et de l'autre, aux pharmacologistes qui, en cherchant à tirer quelque parti de l'âcreté même de ce métal, et à convertir sa puissance vénéneuse en qualité médicinale, ou à enchaîner, en la modérant, son activité corrosive, ont décrit un grand nombre de produits et de combinaisons du cuivre. Ici, comme dans l'histoire de la plupart des autres métaux, les premiers et les principaux historiens de la science chimique ont puisé dans cette triple source des alchimistes, des mineurs et des médecins, pour composer l'ensemble des caractères distinctifs et des composés divers du cuivre. Malgré les grandes recherches faites sur ce métal, il n'y a pas d'auteurs encore qui aient écrit *ex professo* sur le cuivre, et qui aient compris l'ensemble de ses propriétés dans des traités monographiques.

« Quoiqu'on ne puisse pas trouver dans les diverses époques de la grande révolution qui vient de changer la face de la chimie, des recherches sur le cuivre qui tiennent immédiatement aux fastes de cette révolution, et qui aient servi à en poser les fondements, ce métal tient cependant un rang parmi les corps dont les propriétés ont été mieux connues, et dont les modifications ont été plus exactement déterminées depuis l'établissement de la doctrine pneumatique. On doit surtout placer dans cette classe de propriétés, exactement expliquées par la théorie moderne, ses divers degrés d'oxydation, ses dissolutions dans les acides, dans l'ammoniaque, ses précipitations depuis l'état métallique jusqu'à sa plus forte oxydation, ses réductions par divers procédés. Les travaux des citoyens Berthollet et Guyton, et ceux de M. Proust ont surtout ex-

ribué à la connaissance exacte de ces derniers faits. La connaissance de ce métal est devenue beaucoup plus complète et beaucoup plus simple depuis l'existence des nouvelles découvertes. Il n'est pas nécessaire de faire remarquer qu'on a renoncé entièrement, dans le langage de la science, à la dénomination ridicule de *Vénus*, et qu'on ne la conserve guère que pour quelques préparations dont on se sert dans les arts, où les nomenclatures systématiques et régulières sont si longues à parvenir et à être adoptées. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU CUIVRE

L'étude scientifique du cuivre et de ses sels n'a été abordée qu'au commencement de ce siècle ; c'est à Proust qu'on doit les premiers travaux précis sur ce métal.

Protochlorure de cuivre. — Boyle prépara le protochlorure de cuivre en chauffant un mélange de deux parties de bichlorure de mercure et d'une partie de cuivre. En 1666, il publia des observations sur ce composé, dans son *Traité de l'origine des formes et qualités,* sous le nom de résine de cuivre.

Proust l'obtint en mélangeant du protochlorure d'étain avec une dissolution de cuivre dans l'acide chlorhydrique. Il le nomma *hydrochlorate de cuivre.*

Sulfure de cuivre. — Les chimistes hollandais Dieman, Troostwyk, Newland, Bondt et Laurenburg, en 1793, préparèrent le sulfure de cuivre en mettant dans un récipient en verre placé sur un feu de charbon, un mélange de huit parties en poids de limaille de cuivre et de trois parties de fleurs de soufre ; le mélange fond d'abord ; il se produit ensuite une sorte d'explosion ; il devient incandescent, et lorsqu'on le retire du feu, il continue à être rouge pendant un certain temps.

Phosphure de cuivre. — Margraff prépara, le premier, le phosphure de cuivre, en distillant ensemble du phosphore et de l'oxyde de cuivre. Pelletier l'obtint en mêlant ensemble seize parties de cuivre, seize parties de verre phosphorique et deux parties de charbon en poudre.

Sulfate de cuivre. — Le χάλκανθον des anciens se préparait avec une liqueur résultant de la macération spontanée ou provoquée des minerais dans l'eau, à l'intérieur des mines de cuivre. « Le premier produit obtenu, dit M. Berthelot, par évaporation spontanée, était du sulfate de cuivre, bleu, demi-transparent, lancéolé. On l'obtenait aussi en concentrant la liqueur au feu, et l'abandonnant à la cristallisation dans des bacs de bois, sur des cordes ou des barres suspendues. Après le sel pur, venaient des sulfates plus ou moins basiques et ferrugineux. »

Il est difficile, dit le D[r] Hœfer, de décider à quels composés cuivreux, s'appliquent exactement les mots *ærugo*, *chalcanthos*, *scolecia*, *misy*, *sory*, *chalcitis*, *atramentum*, *sutorium*, que les traducteurs rendent, d'un commun accord, par *verdet* ou *vert-de-gris*.

« Pour débrouiller ce chaos, il importe de rappeler que les Grecs et les Ro-

mains confondaient trois sels de cuivre dont ils avaient connaissance : le *sulfate*, l'*acétate* et le *carbonate de cuivre* (vitriol bleu, verdet, vert-de-gris). Dioscoride et Pline nous apprennent que l'*ærugo* (ἰός) se préparait de différentes manières, et qu'on l'obtenait : 1° en chauffant des clous de cuivre *saupoudrés de soufre* dans un vase de terre, et en exposant le produit à l'humidité ; 2° en râclant celui qui se forme naturellement sur la pierre *khalkite*, d'où l'on tire le cuivre ; 3° en arrosant avec du *vinaigre* de la limaille de cuivre, et en agitant le mélange plusieurs fois par jour, jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous (*donec absumatur*); 4° en couvrant des vaisseaux ou des lames de cuivre de marc de raisin (*vinaceis*), et en les râclant dix jours après.

« Or, les deux premiers procédés donnent du sulfate, et les deux derniers de l'acétate de cuivre. Il s'ensuit que ces deux sels étaient, à cause de leur couleur, confondus ensemble sous le nom commun de *ærugo* (verdet).

« A l'époque des Grecs et des Romains, on n'avait sans doute aucune idée de l'analyse chimique. Mais la sophistication avait déjà fait de très notables progrès ; comme le mensonge, elle date de l'origine de notre espèce.

« On sophistique, dit Pline, l'*ærugo* de Rhodes avec du marbre pilé. D'autres le falsifient avec de la pierre-ponce ou de la gomme pulvérisée. Mais la fraude qui trompe le plus, c'est celle qui se fait avec le noir des cordonniers, *atramentum sutorium* ».

« La fraude, chose triste à constater, est de tous les pays et de tous les temps. Demandez à nos droguistes, à nos épiciers, à nos boulangers, à quoi la poudre de craie ou de plâtre peut leur servir.

« Cependant on songea de bonne heure à arrêter les débordements de la tromperie. Suivant Pline on reconnaissait que l'*ærugo* est sophistiqué avec de l'*atramentum sutorium*, lorsque étant mis sur une lame de fer rougie au feu, il se recouvre de taches rouges (*rubescit*). C'est effectivement ce qui a lieu lorsque le sulfate de cuivre est, ce qui arrive fréquemment, mêlé de sulfate de fer. Ces taches rouges ou jaunes, qui se manifestent pendant la décomposition du sulfate, ne sont autre chose que de l'ocre (oxyde de fer).

« Indépendamment de ce moyen, Pline en indique un autre non moins curieux : il recommande d'appliquer l'*ærugo* sur du papyrus qu'on a laissé auparavant macérer dans du suc de noix de galle ; la fraude est, dit-il, manifeste, *si le papier noircit*.

« Voilà le premier réactif dont il soit fait mention ; et il peut servir encore aujourd'hui à constater la présence d'un sel de fer.

« Les faits que nous venons de signaler prouvent que le levier le plus puissant des progrès de la science est, non pas l'amour du bien, mais le génie du mal ».

« Pour la formation du vitriol naturel vert ou bleu, dit Geoffroy en 1728, il faut que l'acide rencontre la mine, du fer ou du cuivre, et qu'il les dissolve. C'est ce que l'art imite parfaitement, puisqu'en dissolvant du fer ou du cuivre dans l'acide vitriolique, il résulte de l'évaporation de la dissolution du fer des cristaux verts qui imitent parfaitement le vitriol ou la couperose verte : et de l'évaporation de la dissolution du cuivre par le même acide, on retire des cristaux bleus semblables au plus beau vitriol bleu ou de Cypre.

« Le vitriol vert-bleuâtre est composé d'une portion de cuivre et d'une grande quantité de fer.......

« Plusieurs chimistes ont écrit sur la formation des vitriols, et entre autres, *Caneparius* dans son traité *de Atramentis*, chap. 19, folio 212. Le même auteur donne aussi à la page 206 du même Traité chap. 12 le moyen de convertir le fer en cuivre par le vitriol.

« Ces procédés, pris à la lettre, ont excité la curiosité des autres chimistes en différents temps : d'autres personnes en ont conçu de grandes espérances, surtout quand on les leur a proposés comme des secrets de transmutation. Il y a environ cinquante ans qu'un particulier l'annonça au marquis de Brandebourg, aïeul du roi de Prusse ; mais cette prétendue transmutation du fer en cuivre ayant été expliquée par Kunkel, ainsi qu'il le rapporte dans son Laboratoire chimique, page 399, on en abandonna le procédé.

« Pareil secret fut proposé, il y a dix ou douze ans, au Landgrave de Hesse-Cassel, père du roi de Suède : on en fit l'épreuve, et l'artiste fut peu de temps en crédit. Comme de temps en temps il se trouve des gens qui proposent de semblables secrets, j'ai crû qu'il était nécessaire de rendre raison de cette opération, dont la proposition séduit quand elle est dénuée d'examen. Ce n'est qu'une précipitation de cuivre contenu dans le vitriol bleu par le moyen du fer.

« Une marmite de plomb est à préférer à tout autre vaisseau pour cette opération, parce qu'elle ne fournit rien de suspect. J'ai fait bouillir dix pintes d'eau dans une marmite de cette espèce, et j'y ai jeté quatre livres de vitriol bleu en poudre. Quand la dissolution en a été faite, j'y ai plongé un panier d'osier, que j'ai tenu suspendu dans la liqueur, et dans lequel j'avais mis vingt onces de tôle de fer neuve, coupée par moceaux. Après un quart d'heure d'ébullition et de fermentation, j'ai retiré le panier, et j'ai trouvé les morceaux de tôle rougis par le cuivre qui s'était déposé dessus. J'ai plongé ce panier dans une terrine vernissée, pleine d'eau fraîche : en l'agitant, les lames de fer ont déposé dans l'eau une poudre rougeâtre, chargée de paillettes de cuivre assez pesantes pour se précipiter au fond de la terrine. J'ai reporté le panier dans la marmite, les lames de fer se sont rechargées au bout de quelque temps d'un nouveau dépôt de cuivre. J'ai continué de laver ces lames dans l'eau fraîche, et de replonger le panier dans la marmite jusqu'à ce que la dissolution n'ait plus formé de dépôt de cuivre. Je me suis assuré que la liqueur vitriolique était totalement dépouillée du cuivre qu'elle contenait, en trempant dans la liqueur de la marmite une lame de fer poli que j'ai retiré après quelques minutes, sans qu'elle eût reçu aucune altération de cette liqueur. J'ai versé doucement l'eau claire qui surnageait le cuivre précipité au fond de la terrine ; j'ai fait sécher cette poudre à petit feu ; elle a pesé seize onces six gros. J'ai joint ensuite à cette poudre, qui était devenue brune ou de couleur de café, quatre livres de tartre rouge que j'avais détonné avec deux livres de salpêtre. Ce mélange fait exactement, a été jeté peu à peu dans un creuset placé dans un fourneau à grand feu de fonte. La matière étant bien en fusion, a été jetée en un lingot de pur cuivre rouge, qui s'est trouvé peser quatorze onces trois gros.

« J'avais employé, comme je l'ai dit, pour cette opération, vingt onces de tôle

de fer neuve ; j'ai fait sécher le fer qui était resté dans le panier après toute l'extraction du cuivre, et j'ai trouvé qu'il ne pesait plus que trois onces deux gros. Le précipité cuivreux pesait seize onces six gros après avoir été séché au feu ; en joignant à ce que pesait cette poudre, les trois onces deux gros de fer resté entier dans le panier, on retrouve précisément ou en poudre ou en fer le poids de vingt onces de fer que j'avais employées.

« Les seize gros six onces de poudre cuivreuse, réduites par la fonte, ont rendu quatorze onces trois gros de cuivre rouge : il y a donc eu dans cette fonte deux onces trois gros de déchet. Mais cette perte ne saurait venir que d'une portion du fer qui s'est précipité avec le cuivre : il s'en est séparé à la fonte et il est resté enveloppé dans les scories qui surnageaient le cuivre en fonte.

« Il n'est pas difficile de faire connaître que ce qui paraîtrait ici une transmutation, n'est qu'une précipitation ou séparation d'un métal qui étant dissous par un acide, s'est précipité par un autre métal plus aisé à se dissoudre par le même acide que ne l'était le premier métal dissous d'abord. Quelques exemples vont rendre ce fait plus sensible.

« En Hongrie auprès de Neusol, on jette des morceaux de fer dans une fontaine vitriolique cuivreuse, le fer se couvre de cuivre, et ce cuivre conserve la même figure des morceaux de fer.

« A Cheissy dans le Lyonnais, où il y a une source vitriolique cuivreuse comme la précédente, on en arrête l'eau ; on y jette de la ferraille, qui est quelque temps à s'y consumer. Le cuivre qui s'en sépare, tombe au fond de l'eau, et on l'y ramasse pour l'envoyer fondre à Vienne en Dauphiné.

« La chimie ne se borne pas à la seule séparation ou précipitation du cuivre dissous dans l'acide vitriolique, et précipité par le fer, elle s'étend à plusieurs matières et à plus d'un acide. On précipite l'or par l'étain, le cuivre et le fer. On précipite l'argent par le cuivre ; le cuivre par le fer, et le fer par le zinc. On dissout des métaux et des substances métalliques imparfaites dans l'esprit de sel, et on les en sépare de nouveau par d'autres.

« Les affineurs des monnaies séparent l'argent dissous par l'eau forte, en y mettant des plaques de cuivre, sans croire pour cela que la chaux d'argent qui tombe par ce moyen soit du cuivre converti en argent, et cependant le cuivre a diminué en proportion du poids de l'argent précipité. Ils savent très bien que l'argent qu'ils retirent était dans l'eau-forte.

« Lorsque le vitriol bleu, qui contient le cuivre, est dissous dans l'eau, si l'on y plonge le panier chargé de fer, l'acide vitriolique qui tenait le cuivre dissous, le laissera échapper à mesure qu'il rongera le fer. Cette dissolution de fer deviendra sensible par la fermentation qui suit l'instant auquel on a plongé le fer dans la liqueur bouillante. Ainsi à proportion que l'acide en dissout de parties, le fer dissous prenant dans la liqueur la place que le cuivre y occupait, ce cuivre s'y dépose, la surface des lames de fer en est bientôt couverte, et lorsqu'on les agite dans l'eau froide, le cuivre y tombe sous la forme d'un limon rouge. A la fin de l'opération, la dissolution du vitriol a perdu sa couleur bleu, parce que le cuivre qui lui donnait cette teinte n'y est plus ; mais elle est devenue d'un beau vert, parce que le fer y est contenu comme le cuivre l'était auparavant

Dans cet état, cette eau est une dissolution de fer qui par l'évaporation et la cristallisation produira une couperose verte, ou un bon vitriol de Mars, mais qui est bien inférieur en prix au vitriol bleu employé d'abord, puisque celui-ci vaut à Paris cent cinquante livres le cent, et que le vitriol vert ne coûte que sept livres.

« On peut retirer le fer répandu dans cette dernière liqueur par la précipitation, telle que je l'ai indiquée, ou par d'autres voies ; et si cette poudre de fer est traitée d'une manière convenable, on la réduira en fer, dont la pierre d'aimant fera la preuve en l'attirant.

Arsénite de cuivre (*vert de Schéele*). — « Cette couleur que j'ai découverte, dit Schéele, en faisant des expériences sur l'arsenic, me paraît mériter d'être connue. J'ai trouvé que non seulement elle pouvait s'employer à l'eau et à l'huile, mais même qu'elle était si solide, qu'elle n'avait pas éprouvé le moindre changement dans l'espace de trois ans.

« On met sur le feu, dans une chaudière de cuivre, deux livres de vitriol de cuivre avec six kannes d'eau pure ; quand la dissolution est faite, on retire la chaudière du feu.

« On met fondre séparément, à l'aide de la chaleur, dans une autre chaudière, deux livres de potasse blanche sèche et onze onces d'arsenic blanc pulvérisé et deux kannes d'eau pure ; quand tout est dissous, on filtre la liqueur à travers un linge, et on la reçoit dans un autre vaisseau.

« Sur la dissolution arsenicale, on verse la dissolution de vitriol de cuivre encore toute chaude ; on observe d'en mettre peu à la fois, et on remue continuellement avec une spatule de bois.

« Quand tout est versé, on laisse reposer le mélange pendant quelques heures ; alors la couleur verte se précipite, on décante la liqueur claire ; on jette sur le résidu quelques pintes d'eau chaude et on remue bien : on décante de nouveau la liqueur claire quand la couleur est déposée ; on la lave une ou deux fois avec de l'eau chaude de la même manière ; on verse le tout sur une toile ; et quand l'eau est passée et l'humidité évaporée, on met la couleur en trochisques sur le papier gris, et on la fait sécher à une douce chaleur. Les quantités indiquées donnent une livre six onces et demie de belle couleur verte. »

MERCURE

Le mercure est connu depuis la plus haute antiquité. Les Phéniciens en faisaient un commerce important, et, 700 ans avant Jésus-Christ, les Grecs l'importaient des mines d'Almaden, déja réputées parmi les plus productives ; Pline rapporte que, de son temps, on en extrayait plus de 100.000 livres par an.

Les Romains distinguaient deux espèces de mercure : l'argent-vif *(argentum vivum)* ou mercure natif, et l'eau-argent *(hydrargyre)* ou mercure préparé artificiellement. Le premier était recueilli dans les mines d'Espagne, comme dit Pline, « sous forme d'un liquide éternel, poison de toutes choses ».

On retirait le mercure du cinabre *(cinnabaris)*, que l'on confondait souvent, à cause de sa couleur rouge, avec le *minium* ou le *miltos* des Grecs, erreur qu'avait déjà signalée Dioscoride. « C'est à tort, dit-il, que l'on confond le cinabre avec le minium, car le cinabre s'exploite en Espagne ; les ouvriers sont obligés de se couvrir la figure avec une vessie, à cause des vapeurs mercurielles qui sont dangereuses à respirer ».

Pour extraire le mercure « on place, dit Dioscoride, dans un creuset de terre une assiette de fer contenant du cinabre, puis on y adapte un chapiteau ou alambic, en le lutant tout autour ; enfin on allume des charbons au-dessus de cet appareil. Alors le mercure se sublime et vient s'attacher au chapiteau, où, par le refroidissement, il se condense et prend la forme qui le caractérise ».

Pline indique aussi le même procédé de préparation, après un premier traitement par le vinaigre et un broyage dans un mortier, pour se débarrasser sans doute de la gangue calcaire qui accompagne souvent le minerai de mercure.

On purifiait le mercure en l'amalgamant avec de l'or, et en le passant à travers les pores d'une peau ou d'un linge fin. Ce procédé était en même temps employé pour l'affinage de l'or. « Toutes les matières surnagent le vif-argent, dit Pline, excepté l'or, qui est la seule substance qu'il attire à soi ; aussi est-il excellent pour isoler l'or ; on le secoue vivement dans des vases de terre avec ce métal, et il en repousse toutes les impuretés qui y sont mêlées. Une fois qu'il a ainsi rejeté les choses étrangères, il ne reste plus qu'à le séparer lui-même de l'or ; pour cela on le met dans des nouets de peau assouplie, à travers lesquels il transsude, laissant l'or dans toute sa pureté. Par la même propriété, quand on dore le cuivre, il retient avec beaucoup de force les feuilles d'or sous lesquelles on le met ».

« Le mercure, dit Vitruve, sert à beaucoup de choses ; car on ne peut, sans le mercure, bien dorer ni l'argent, ni le cuivre. Lorsque les étoffes tissues d'or sont usées, pour en retirer l'or, on les brûle dans des creusets ; et la cendre étant jetée dans l'eau, on y ajoute du vif-argent qui s'empare de toutes les parcelles d'or. Après avoir décanté l'eau, on met l'amalgame dans un linge, qui, étant pressé avec les mains, laisse passer le vif-argent liquide, et retient l'or pur ».

Il n'est pas besoin de faire remarquer ici que ce n'était pas de l'or pur que l'on obtenait ainsi, mais bien un amalgame d'or, qui d'ailleurs n'était débarrassé ni de l'argent, ni des bas métaux.

« Les alchimistes ont beaucoup travaillé ce métal, dit Fourcroy. Ils le regardaient comme très ressemblant à l'or et à l'argent, et n'en différant que très peu ; ils croyaient qu'il ne lui manquait que peu de chose pour devenir l'un ou l'autre, et ils espéraient toujours trouver le moyen de le transmuer dans ces métaux. Quelques-uns même ont assuré avoir réussi à opérer la transmutation. Ces adeptes conviennent entre eux qu'il est beaucoup plus aisé de le changer en argent qu'en or. A les entendre, pour le convertir en argent, il n'y a qu'à le fixer. Aussi est-ce dans cette fixation du mercure qu'ils ont fait consister tout l'art du grand œuvre, tout le merveilleux de leur savoir ; c'est elle qui a frappé leur attention

et réuni tous leurs vœux. Il n'y a cependant aucun fait avéré sur toutes ces prétentions ; et plus on avance dans l'étude des propriétés du mercure, plus on trouve de différence entre lui et les métaux dont on l'a cru le plus voisin.

« A ces opinions exagérées et hypothétiques, comme tout ce qui tient au prétendu art alchimique, les adeptes en ajoutaient une encore plus folle et peut-être plus ridicule. A force de tourmenter ce métal de mille manières et de le regarder comme le premier et le plus important objet de leurs recherches, ces hommes ont poussé l'exagération jusqu'à prétendre que le mercure était un principe de tous les êtres, qu'il était un des éléments de la nature ,qu'elle l'employait à la composition de beaucoup de corps, qu'il était contenu dans tous les métaux ; c'est pour cela qu'ils distinguaient deux mercures, celui des philosophes, le principe d'un grand nombre de corps qu'ils avaient la prétention de savoir retirer et de posséder exclusivement ; et l'autre, le mercure commun, le mercure de tous les hommes, celui qu'on emploie dans les arts. De là est venue l'hypothèse du *principe mercuriel*, ou de la *terre mercurielle*, que Becher a distinguée des autres terres, et qu'il admettait dans tous les corps pesants et volatils en même temps. On imagine bien qu'aucun chimiste n'est parvenu à démontrer cette prétendue terre.

« Qui croirait que c'est du sein même de ces extravagances et de ces hypothèses dénuées de tout fondement, qu'est cependant sorti l'histoire chimique du mercure ? qui pourrait penser que c'est aux recherches laborieuses de ces malheureux et infatigables artisans d'un métier qui n'a jamais existé, que l'on doit les premières et les plus difficiles découvertes qui aient été faites sur ce beau métal ? Rien n'est cependant mieux démontré que cette assertion. C'est aux alchimistes que l'on doit la connaissance de la volatilité du mercure, de l'art d'en connaître et d'en obtenir la pureté, de son inaltérabilité dans des vaisseaux fermés, de son oxydation par le feu et l'air, et des procédés propres à le faire brûler en l'empêchant de se répandre dans l'air, de ses principales combinaisons, de l'immense variété de couleur de ses précipités, de ses sels et de leurs différents états, de son action sur les métaux, de son union avec le soufre, en un mot de ses principales propriétés.

« De leur côté, les médecins chimistes, toujours agités de l'idée d'approprier les corps mercuriels au traitement des maladies, de diminuer l'âcreté de celles qui étaient trop actives, de diriger leurs effets, ont fait une foule de travaux sur le mercure et sur ses préparations pharmaceutiques. Ils en ont découvert un grand nombre de propriétés ; ils l'ont fait entrer dans une foule de compositions diverses, et ont beaucoup avancé la connaissance des attractions, auxquelles il doit toutes les modifications qu'il est susceptible d'éprouver.

« Les plus célèbres physiciens, les plus habiles chimistes se sont tous successivement occupés de ce métal ; ils ont cherché à en déterminer toutes les propriétés avec plus ou moins d'exactitude ; l'emploi qu'on en a fait depuis la fin du siècle dernier, depuis l'époque de Boyle, pour la confection d'un grand nombre de machines de physique, et particulièrement des instruments météorologiques, a été une occasion fréquente d'en chercher et d'en examiner les divers caractères. C'est ainsi qu'ont été successivement reconnues sa pesanteur, sa phosphorescence, sa dilatiabilité, sa volatibilité, son altérabilité, sa mobilité.

« On juge bien qu'une matière métallique aussi intéressante a dû engager tous les chimistes à la prendre successivement pour objet de leurs recherches. Il n'en est pas un, depuis un siècle, qui n'ait travaillé sur les combinaisons du mercure ; et il faudrait les citer tous, les uns après les autres, pour offrir ici le tableau des auteurs qui ont traité de ce métal. Parmi les hommes habiles il faut cependant distinguer Boerhaave, qui a joint à la sagacité du physicien exercé l'infatigable patience du chimiste, et à qui l'on doit une suite de belles expériences et de grands résultats sur le mercure. Depuis le professeur de Leyde jusqu'à Bergman, qui a écrit une dissertation intéressante sur le sublimé corrosif, la plupart des chimistes ont ajouté chacun quelques faits à la somme de ceux que Boerhaave avait recueillis ou découverts. »

Jussieu a décrit, dans les Mémoires de l'Académie des sciences pour l'année 1719, le procédé d'extraction du mercure suivi à Almaden. « Il y a trois veines de minerai. Le plus commun est de pure roche, de couleur grisâtre à l'extérieur, et mêlée dans son intérieur de nuances rouges, blanches et cristallines. Cette première en contient une seconde, qui se choisit de parties intérieures des plus rouges qu'elle renferme, et dont la couleur approche du minium. Le troisième enfin, dont la surface très compacte, très pesante, dure et grenue comme celle du grès, est d'un rouge mat de brique, parsemée d'une infinité de petits brillants.

« Parmi ces trois sortes de veines de mine, dont je viens de parler et qui sont les seules utiles, se trouvent différentes autres pierres de couleur grisâtre et ardoisée, et deux sortes de terre grasse et onctueuse, blanche et grise que l'on rejette.

« Le choix des fragments de ces trois sortes de veines de mine étant fait, on les porte dans un parc à l'extrémité du bourg, sur la hauteur de la montagne du côté du couchant, dans lequel sont construits plusieurs fours destinés à la séparation du mercure.

« Les fours qui sont joints deux à deux, forment à leur extérieur un bâtiment carré long, de la hauteur d'environ deux pieds, et ressemblent assez par leur intérieur, qui n'est large que de quatre pieds et demi, à nos fours à chaux.

« Leur foyer, qui a environ cinq pieds de hauteur, est destiné pour mettre le bois, et l'espace, qui depuis la grille jusqu'au dôme est d'environ sept pieds, sert à contenir les fragments des trois sortes de pierre que je viens de remarquer. Ceux de la première qui sont de la grosseur de nos moellons, se placent immédiatement sur la grille qui est de briques, par une porte ouverte de côté et au niveau de cette grille. Ceux de la troisième, qui sont de moindre grosseur, s'ajustent dans l'intervalle et au-dessus des premiers. Et enfin ceux de la seconde, qui ne peuvent être placés par la porte de la grille, se rangent par l'ouverture du dôme ; et comme ces derniers sont les plus menus, parce que leur veine s'égrène facilement, on les mêle avec de la terre grasse, et on en forme des mottes ou des pains carrés, qui ne s'arrangent dans la partie supérieure du four que lorsqu'ils sont secs.

« Le four étant ainsi rempli à un pied et demi près que l'on laisse pour la circulation des vapeurs, et la porte qui conduit à la grille, de même que le dôme.

.nt fermée avec de la brique, on allume au foyer un feu de bois, dont la fumée chappe par un tuyau pratiqué dans l'épaisseur du mur qui forme la porte du rer, et continue en manière de cheminée jusqu'à deux ou trois pieds au-delà comble du bâtiment.

« Le derrière du four, qui est le côté opposé à l'ouverture du foyer, est apyé jusqu'à un pied et demi près de toute sa hauteur contre une terrasse, et ce ni-pied excédant en terrasse, est percé dans son étendue de 16 soupiraux, ıcun de sept pouces de diamètre, rangés sur une même ligne horizontale.

« Cette terrasse qui n'a pas plus de cinq toises de longueur, est terminée par autre petit bâtiment, qui fait face au derrière de ces fours et son terrain qui pavé, descend par chaque extrémité par laquelle elle touche à ces bâtiments posés en une pente douce, en sorte qu'il se forme une rigole au milieu de cet pace.

« L'utilité de cette terrasse est de soutenir plusieurs aludels. Aludels sont des isseaux de terre percés par leurs deux bouts : les aludels ont un demi-pied diamètre sur deux de longueur, et qui depuis les seize soupiraux des deux urs jusqu'aux ouvertures pratiquées en pareil nombre dans le pied du mur de façade du petit bâtiment opposé à ces fours, forment des lignes de communication semblable à de gros chapelets.

« C'est par le moyen de ces aludels que les vapeurs soufrées et mercurielles e la mine échauffées par un feu violent qui dure treize à quatorze heures, se ortent jusqu'à ce petit bâtiment opposé, et ne s'échappent à la faveur de quatre uyaux de cheminée qui y sont ouverts, qu'après avoir déposé dans les aludels eurs parties les plus pesantes, qui sont le mercure revivifié.

« On laisse ces fours refroidir pendant trois jours, après lesquels on délute es aludels, dont on va verser le mercure dans une chambre carrée dont les côtés ont en talus qui aboutit à un petit puits placé au milieu de la chambre.

« C'est en coulant des extrémités de cette chambre jusqu'à ce puits, que le nercure se purifie encore d'une poussière noire, qui s'attache au sol de cette hambre, et que des femmes ont soin de balayer.

« L'usage de la rigole de la terrasse est de rassembler tout le mercure qui urait pu s'échapper par les aludels mal lutés, ou lorsqu'on les remue.

« Et les quatre chambres dans lesquelles est distribué le petit bâtiment qui ermine la terrasse, sont comme autant de récipients, où la fumée par le séjour u'elle y fait, ne laisse pas de déposer encore une partie du mercure, que l'on y ouve de même que dans les aludels. On entre dans chacune de ces chambres ır une fenêtre, que l'on a soin de fermer exactement avec des briques lutées, ns le temps de l'opération. »

En 1776, Sage fit connaître, dans les Mémoires de l'Académie des sciences, procédé d'extraction suivi dans le Palatinat. Le fourneau employé est une ère chargée de quarante-huit cornues en fonte, dont l'épaisseur est d'un ıce, la longueur de plus d'un mètre, et qui contiennent environ 29 kilogr. de ıerai. Ces cornues sont fixées à demeure sur le fourneau qui les supporte. On ıtroduit, à l'aide d'une cuiller en fer, un mélange de trois parties de la mine n bocardée et d'une partie de chaux éteinte ; on chauffe avec du charbon de

terre que l'on met par les deux extrémités du fourneau, dont les côtés sont percés de plusieurs ouvertures qui établissent des courants, et font brûler le charbon. Le mercure se volatilise ; on le recueille ensuite dans des récipients de terre adaptés aux cornues et remplis d'eau jusqu'aux deux tiers de leur capacité. Cette opération dure de dix à douze heures.

PRINCIPAUX COMPOSÉS DU MERCURE

Protoxyde de mercure. — Le protoxyde de mercure a été décrit pour la première fois par Boerhaave, qui l'obtint en mettant un peu de mercure dans une bouteille qu'il attacha à une roue de moulin. Le métal fut ainsi transformé en une poudre noire. Cette expérience avait déjà été faite, en 1699, par Homberg.

Bioxyde de mercure. — Le bioxyde de mercure a été préparé par les alchimistes. Boyle l'obtenait en faisant bouillir du mercure dans un appareil, consistant en un flacon plat fermé par un bouchon alongé, cylindrique, percé d'un très petit canal, tellement étroit que le mercure ne pouvait s'échapper, mais suffisant pour permettre l'accès de l'air extérieur. On a nommé cet appareil l'*Enfer de Boyle*, parce qu'on disait qu'on y faisait subir une véritable torture au métal. Au bout de quelques semaines, le mercure s'était transformé en bioxyde. Boyle croyait que la cause de ce changement provenait du feu qui passait à travers les vaisseaux. Il savait que la poussière rouge, ainsi obtenue, était réductible en mercure par l'action du feu.

L'oxyde rouge de mercure portait le nom de *précipité per se*.

Bichlorure de mercure (*sublimé corrosif*). — On ignore le nom du chimiste qui a découvert ce sel. Avicenne, qui mourut vers le milieu du XI[e] siècle, en fait mention. Il était même connu de Rhasès, qui vivait dans le X[e] siècle. Il paraît l'avoir été aussi des Chinois. Les alchimistes, qui se sont tous occupés du *sublimé corrosif*, ont fait connaître un grand nombre de procédés pour le préparer. Bergman ne compte pas moins de quatorze procédés différents recommandés par eux pour obtenir ce sel.

Gerber donne la recette suivante : « Prenez une livre de mercure, deux livres de vitriol, une livre d'alun de roche calciné, une livre et demi de sel commun, et un quart de salpêtre, mélangez le tout, et soumettez-le à la sublimation. Recueillez le produit dense et blanc qui s'attache à la partie supérieure du vase. Si le produit de la première sublimation est sale et noirâtre, ce qui peut bien arriver, il faut le soumettre à une seconde sublimation. »

Tachenius, vers le milieu du XVII[e] siècle, décrivit minutieusement le procédé employé à Venise et à Amsterdam pour préparer le sublimé corrosif en grand, par la sublimation d'un mélange de sel commun, de nitre, de vitriol et de mercure.

Protochlorure de mercure (*calomel*). — Ce sel semble avoir été préparé par les alchimistes. Cependant Crollius en parle, au commencement du XVII[e] siècle, comme d'une chose secrète et mystérieuse. Béguin, en 1608, dans son *Tirocinum chemicum*, décrit ce sel sous le nom de *drago mitigatus*.

tate de mercure. — L'action de l'acide nitrique sur le mercure était nnue des alchimistes.

ate de mercure. — L'action de l'acide sulfurique sur le mercure était depuis longtemps; mais ce fut Lavoisier, qui, en 1777, donna l'explica-s phénomènes qu'elle présente. Fourcroy examina, en 1791, les différents sés qui en résultent.

bith minéral. — Crollius, qui prôna les vertus médicinales de ce sel, tint la préparation secrète, semble être celui qui lui donna le premier le e *turbith minéral*. Ce nom vient probablement de la ressemblance qu'il ii trouver, soit dans sa couleur, soit dans ses effets, avec la racine de *m convolvulus*, dont on faisait alors usage en médecine.

CHAPITRE XII

Argent. — Or. — Métaux de la mine de Platine.

ARGENT

L'argent fut très probablement découvert en même temps que l'or, c'est-à-dire qu'il est connu depuis la plus haute antiquité.

Dès la guerre de Troie, les Athéniens avaient des ateliers pour réduire les célèbres minerais du Laurium (argent sulfuré). Photius dit dans un extrait de l'*Histoire de l'Inde* de Ctésias : « Il y a dans ce pays de l'argent en abondance, et des mines d'argent non profondes, mais Ctésias assure que celles de la Bactriane sont plus profondes. »

Les Phéniciens, dès leur premier voyage en Espagne, rapportèrent plus d'argent que leurs navires n'en pouvaient contenir ; aussi durent-ils remplacer leurs ancres en bois chargées de plomb par des ancres garnies d'argent massif. Ces mines d'Espagne furent exploitées ensuite pendant bien des siècles, et ne furent ensuite délaissées par les Espagnols que lors de la découverte du Nouveau Monde.

Homère nous dépeint Achille suspendant à ses épaules une épée d'airain enrichie de ciselures d'argent. Moïse ne cite que le cuivre et le fer, et ne dit rien de l'argent ; mais ce métal était devenu commun du temps d'Abraham ; celui-ci possédait de grandes richesses en or et en argent.

Chez les Egyptiens et les Hébreux, l'argent servait de moyen d'échange, mais il n'était pas encore monnayé dans les premiers siècles. On l'estimait alors au poids. Moïse, suivant la Genèse, fit peser devant tout le peuple la somme d'argent destinée à l'achat d'un terrain de sépulture.

L'argent était donc abondant dans l'antiquité.

Strabon nous apprend qu'il y avait autrefois dans l'Attique des mines d'argent très riches. Il ajoute : « Elles sont délaissées aujourd'hui ; mais ceux qui font maintenant fondre les scories et les résidus qu'avaient laissés les anciens obtiennent une quantité notable d'argent, ce qui prouve qu'ils n'avaient pas une grande expérience du travail des fourneaux. » Les minerais de la nouvelle Carthage, en Espagne, étaient exploités de la manière suivante : on broyait le minerai, puis on le lavait dans un cours d'eau, dans lequel on plaçait des cribles

ou des tamis. On répétait cette opération cinq fois. Le résidu fondu avec du plomb donnait, après le départ de celui-ci, de l'argent pur. Les fourneaux dont on se servait avaient des cheminées très hautes, où venait s'attacher une espèce de suie provenant des fourneaux. « L'argent coupellé et projeté dans l'eau, dit encore Stabon, se recouvre de bosselures irrégulières et prend le nom d'argent en grenailles. C'est ce que les Romains exprimaient par *argentum pustulatum*, argent en pustules, ce qui équivaut à argent très pur. » Il ajoute que le minerai d'Espagne fournit un mélange d'argent et d'or, mais qu'une nouvelle calcination détruit ou brûle l'argent, tandis que l'or reste pur (Voir *Coupellation*).

Pline nous donne des détails intéressants sur les mines et les minerais d'argent connus à son époque. « Le minerai d'argent, dit-il, ne s'annonce pas, comme celui de l'or, par la couleur et l'aspect qui caractérise ce métal. Sa mine est tantôt rousse, tantôt couleur de cendres. On ne peut griller cette mine qu'avec du plomb ou avec une mine de plomb appelée galène, qui accompagne souvent les mines d'argent. Dans cette opération, le plomb va au fond, et l'argent surnage comme l'huile sur l'eau.

« On trouve des minerais d'argent dans presque toutes les provinces de l'empire romain (c'est-à-dire dans tous les pays du monde alors connu). L'Espagne en est surtout très riche. On les rencontre dans un sol stérile et dans les montagnes. Une veine d'argent met sur la voie d'une autre, qui d'ordinaire n'en est pas éloignée. Du reste, cette loi s'observe également pour les autres métaux, et c'est pour cette raison que les Grecs les ont appelés *metalla* (μέταλλα, *les uns après les autres*).

« Autrefois, la fouille d'une mine d'argent était arrêtée dès qu'on rencontrait une couche d'argile (alumen). Aujourd'hui, on cesse de fouiller dès que, sous la couche d'argile, on trouve une veine de cuivre. Les exhalations des mines d'argent sont mortelles à tous les animaux, mais principalement aux chiens. Il en est de l'argent comme de l'or : plus ces métaux sont mous, plus ils sont beaux et purs. »

Voici quelques indications concernant les mines d'argent pendant le moyen-âge.

On trouve dans l'histoire des évêques de Toul que, vers 975, Gérard XXXIV concéda plusieurs biens à l'église de St-Diez, en se réservant le droit du dixième sur les mines d'argent. Les évêques de Toul s'étaient fait concéder par les Empereurs le droit de battre monnaie et de percevoir les régales des mines de leur diocèse.

« Bertrand Hélie, dans son *Histoire des comtes de Foix*, dit M. de Forcrand, parle d'innombrables mines de plomb et d'argent qui se rencontrent dans ce comté.

« En Allemagne, l'empereur Frédéric Ier concéda, en 1158, à l'archevêque de Trèves, le droit de prélever des impôts sur les mines d'argent d'Ems, dans le comté de Nassau.

« Henri IV fit une concession semblable des mines d'argent de Minden au bénéfice de l'évêque de ce diocèse.

« La chronique d'Anselme (en l'année 1094) cite les mines d'argent de Wetzenloch. D'autres textes nous montrent que l'exploitation des mines d'argent était très active en Allemagne et en Autriche au XIIe et XIIIe siècles.

« Pendant cette période, on découvre les mines d'argent de Kuttenberg, et on exploite avec profit celles de Saxe, de Hongrie, du Hartz. Celles de Misnie étaient florissantes.

« Les rois d'Angleterre soumettent les mines d'argent et d'étain à des règlements spéciaux.

« Les mines d'argent et de plomb du Lyonnais sont concédées à Jacques Cœur en 1457 (Poncin, Côme, St-Pierre-le-Palu et Tarare).

« Les mines de Markirch, sur les frontières de l'Alsace et de la Lorraine, sont signalées pour leur richesse par Basile Valentin.

« Au Hartz, on employait, au commencement du XVe siècle, l'eau-forte pour séparer industriellement l'or de l'argent. Au milieu du XVe siècle, on exploitait les mines de cuivre et d'argent de Joachimsthal et de Trauteneau.

« A la même époque, l'or et l'argent abondaient, d'après Vasco de Gama, sur les marchés de Calcutta. »

Agricola, dans son traité *De veteribus et novis metallis*, donne des détails sur les mines d'argent de l'Allemagne.

« Les mines d'argent de la Bohême, dit-il, sont connues de tout le monde ; la Saxe occupe le deuxième rang ; la Misnie et l'Erzebirge abondent en mines d'argent, de plomb et de fer.

« Les comtes de Mansfeld ont réclamé de grands bénéfices pour les travaux métalliques exécutés sur leur territoire. Les comtes de Schlenz se sont aussi considérablement enrichis par l'exploitation des mines d'argent de leur contrée.....

« Voici comment fut découverte, d'après la légende du pays, la célèbre mine de Ramelsberg, près de Goslar : Un gentilhomme, dont le nom n'a pas été conservé, alla un jour se promener à cheval. Arrivé sur une montagne, il attacha son cheval à une branche de chêne. Cet animal, dont le nom a été conservé (il s'appelait Ramel), avait, en frappant du pied le sol, mis à nu une matière brillante, qui fut reconnue pour être du plomb contenant de l'argent. Ce fut là l'origine des mines du Ramelsberg (montagne de Ramel)... Les mines de Freyberg furent découvertes par des charretiers qui conduisaient du sel de Halle en Bohême, en passant par la Saxe. Ils rencontrèrent sur leur route des pierres qui ressemblaient en tous points à celles qu'ils avaient vues à Goslar. L'essai constata que ces pierres étaient des galènes argentifères, dont l'exploitation active devait, quelque temps après, fortement contribuer, non seulement à la prospérité de la ville de Freyberg, qui n'était auparavant qu'un misérable village, mais encore à l'opulence de toute la contrée environnante. »

Au XVIe siècle, les mines de Freyberg produisaient de 300 à 400.000 fr. d'argent de notre monnaie.

Les mines d'Aberthame, près de Joachimsthal, avaient été découvertes par un paysan ; un arbre déraciné par le vent l'avait mis sur la voie.

A la même époque, un grand nombre d'autres mines d'argent étaient ex-

tées en Allemagne, en Bohême, en Saxe, en Hongrie, en Alsace et en Lor-
e.

n 1524, on découvrit, en France, près de Langres, un filon de minerai d'or
'argent.

ines du Nouveau Monde. — En même temps, un événement capital venait de
roduire : nous voulons parler de la découverte de l'Amérique.

Un événement capital pour la métallurgie, comme pour toutes les sciences
général, dit le Dr Hœfer, fut la découverte de l'Amérique.

Personne n'ignore l'histoire de ces lointaines et périlleuses navigations qui
ent pour résultat de révéler l'existence d'un nouvel hémisphère, demeuré
nnu depuis la création du monde à l'hémisphère opposé. Il serait donc inu-
d'y insister. Mais il nous importe de rappeler tout ce qui se rattache au su-
qui nous intéresse.

Dans les premières années qui suivirent la découverte de l'Amérique, les
agnols n'étaient occupés qu'à extorquer des indigènes tout l'or et l'argent
ceux-ci avaient amassés. Ce ne fut qu'après avoir épuisé ces faciles trésors
ils songèrent à exploiter les mines de ces pays nouveaux. L'île que Christo-
Colomb avait le premier abordée fut aussi la première exploitée. Rodrigue
lcaçar obtint, en 1506, du roi d'Espagne, un privilège qui lui concédait toutes
mines de Saint-Domingue moyennant une redevance de un pour cent. Cet
lustriel gagna, en très peu de temps, une fortune immense; mais le gouver-
nent lui retira bientôt son privilège.

« On allait surtout à la recherche du sable d'or, qui était soumis à des pro-
lés de lavage déjà connus des anciens. L'or retiré de Cibao et des lieux cir-
voisins était transporté à Buena-Ventura et à la Conception, où on le faisait
dre et affiner. Chaque fonte qui se faisait dans la ville de Buena-Ventura
it estimée, selon Herrera, à environ 120.000, *pesi* (poids), le *peso* valant 4 fr. 50
times environ de notre monnaie. Les fonds de la ville de la Conception
ient de 125 à 130.000 *pesi*. On tirait chaque année des villes de Saint-Domin-
e un peu plus de 460.000 *pesi* d'or.

« Fernand Cortez aborda, en 1519, au Mexique avec une poignée d'aventu-
rs. Les présents, envoyés à ce hardi conquérant par Montezuma, montrent
e les Mexicains étaient loin d'être une nation sauvage, et que la culture des
ts ne leur était pas étrangère.

« Parmi ces présents, on remarquait des miroirs faits « d'un certain métal
s beau, qui reluit comme de l'argent » (platine ?), de forme arrondie et en-
drés d'or ; — des petites pierres d'or représentant des grenouilles et d'autres
imaux ; — des médailles grandes et petites, dont le travail et la rareté valaient
is que l'or et l'argent dont elles étaient faites ; — deux roues de la dimension
ne roue de carosse ordinaire, l'une d'or, dans laquelle était figuré le soleil
c des rayons, des feuillages et des animaux ; l'autre d'argent, représentant
ne ; — un casque de lames d'or, avec des sonnettes attachées autour de la
du casque ; des panaches de diverses plumes, au bout desquelles pendaient
mailles d'or ; — des armures d'or et d'argent, enjolivées de plumes et fixées
lu cuir fort bien corroyé ; — des chasse-mouches de plumes très riches ; —

des escarpins et des sandales de cuir cousu avec du fil d'or; — des tissus de coton d'une finesse extrême, etc.

« L'histoire de la civilisation industrielle des Mexicains se retrouve dans ces présents donnés à Cortez.

« La magnificence du temple de Mexico et le palais de Montézuma témoignent également d'une civilisation assez avancée.

« Au nombre des questions que Cortez fit à Montézuma devait se trouver naturellement celle de savoir de quel endroit le roi tirait son or; car c'était surtout là le but de son entreprise. Montézuma répondit qu'il y avait de l'or dans trois endroits; que celui d'où on en tirait le plus était situé dans une province appelée *Zacatula*, au midi, à dix ou douze journées de Mexico; que près de là, il y avait une autre province, nommée *Chinanthlà*, également riche en or; et qu'enfin il en trouverait chez les Zapotecar. »

Montézuma avait donné de riches présents, afin de se débarrasser de ses hôtes aussi incommodes qu'inattendus. Les faibles princes du Bas-Empire en avaient fait autant à l'égard des Bulgares, des Esclavons et des Huns. Mais partout la vue de l'or ne fait qu'exciter davantage la cupidité de l'homme, comme la vue du sang, loin d'apaiser le tigre, ne le rend que plus féroce. La conquête du Mexique se fit comme se font toutes les conquêtes : les indigènes, mécontents de leur gouvernement, loin de s'unir pour repousser l'ennemi commun, comme c'était leur devoir, l'aidèrent au contraire dans son entreprise. Des caciques insoumis saisirent cette occasion pour rompre tous les liens de l'autorité.

« La conquête du Pérou par Pizarro ressemble à celle du Mexique par Cortez. Une poignée d'hommes s'empare d'un vaste pays bien peuplé, et abondant en produits de toutes espèces.

« Les voyageurs d'alors ne tarissent pas en descriptions plus ou moins exactes sur la magnificence du palais des Incas, le temple du soleil resplendissant d'or et d'argent, et sur l'immense butin que les Espagnols retirèrent du Pérou.

« L'histoire des mines de Potosi présente un intérêt particulier. On raconte à ce sujet qu'un Indien nommé Gualpa, courant un jour dans les montagnes à la poursuite d'un gibier, arracha, en voulant se soutenir, un arbrisseau dont les racines étaient recouvertes d'un minerai brillant qui fut reconnu pour de l'argent.

« Après quelques contestations entre Gualpa, un autre Indien et un Espagnol nommé Villaréal, les mines de Potosi furent déclarées ouvertes le 21 avril 1545.

« La montagne de Potosi renferme quatres veines : la *ricca* (riche), la *centeno*, la *mendieta*, et la *reine d'étain*. Toutes ces veines sont situées dans la partie orientale de la montagne, et s'étendent du nord au sud. « Cette montagne, dit Ulloa, ressemble, dans son intérieur, à une ruche à miel, moins sa régularité, à cause de son grand nombre de percements, de galeries, de fouilles qu'on y remarque. S'il était donc possible de bien enlever tout d'un coup la croûte qui la recouvre, on y apercevrait un nombre infini de routes souterraines percées sans suite et comme au hasard, selon la direction des veines métalliques. »

rocédé ordinaire de l'extraction et de l'affinage de l'argent, employé ment, consistait à calciner le minerai dans de petits fourneaux cons- les côtés des montagnes, exposés au vent : ces fourneaux s'appelaient e minerai était fondu avec une matière métallique, nommée par les *oroche*, et qui, d'après ce qu'en dit Acosta, n'était autre chose que). C'est donc la coupellation qu'employaient les Indiens pour affiner

uintal de minerai riche donnait d'ordinaire 30, 40 et même 50 *pesi* Le minerai pauvre ne rendait environ que 6 *pesi*. Il y avait à Potosi de quantité de ces minerais pauvres, dont on ne faisait aucun cas, et continuait à rejeter avec les scories, jusqu'au moment où l'on eut adopté *par amalgation*, qui avait été employé au Mexique dès l'année 1566.

ta nous apprend que, pendant le gouvernement de don Francesco de l arriva au Pérou un homme qui avait été longtemps au Mexique, et remarqué qu'on extrayait de l'argent avec du mercure ; c'était *Pero z de Velasco*. Il s'offrit à traiter, par le même procédé, les mines de Po- ui eut lieu en 1571. Comme si tout devait contribuer à la prospérité de s et à la réussite du nouveau procédé, on venait de découvrir les riches cinabre de Guamavitlea ; on pouvait dont se dispenser de faire venir re de l'Espagne. Il se consommait annuellement environ sept mille quin- nercure dans les mines de Potosi.

i les détails qu'Acosta nous donne sur ces procédés ; on pile le minerai re à le réduire en une poudre très fine que l'on jette dans des espèces le cuivre. On y ajoute un dixième de sel commun, « afin que le métal asse de la terre et de ses ordures : » puis on y fait tomber une pluie de en remuant constamment le mélange. Lorsque l'argent est bien impré- ercure et que l'amalgame est bien formé, on le fait chauffer légère- ns des fours à une faible température ; après cela, on met le tout dans eaux pleins d'eau qui, étant tournés et agités par des roues, laissent 'amalgame qui se sépare des impuretés ; on le lave une seconde fois cuves pleines d'eau ; enfin on le comprime dans un linge ou dans une mercure sort par les pores, et l'argent reste à peu près pur. — Pour er les dernières traces de mercure, on le faisait fondre et on le soumet- quefois à la coupellation.

entre pas dans notre plan de faire la statistique des richesses métalli- irées, pendant le XVIe siècle, des diverses contrées de l'Amérique. Mais pelons que ces monceaux d'or du Pérou et du Mexique ont été plus fu- la monarchie espagnole que ne l'auraient été la guerre, la peste, et la Et en voici les raisons.

ord, toute la population des campagnes se précipitait dans les villes, elle partait pour le Nouveau-Monde, non pas certes pour y cultiver les exercer des métiers utiles, mais pour suivre les penchants dépravés esse, de l'avarice et de la cupidité. Loin donc que les richesses, trans- nnuellement de l'Amérique en Europe, fussent employées à réparer les l'agriculture, elles ne firent qu'en accélérer la décadence, et la plus

grande misère ne tarda point à percer à travers les dehors brillants, qui en tout temps en imposent malheureusement à l'immense majorité des hommes. Les troupes, mal payées, se soulevaient; les provinces soumises à des impôts vexatoires, arboraient l'étendard de la révolte en proclamant l'indépendance. Le souverain lui-même manquait, faute d'argent, à ses engagements les plus sacrés. Philippe II refusa de payer les intérêts des sommes qu'on lui avait prêtées, et ce fier monarque, dans les États duquel le soleil ne se couchait jamais, fit banqueroute à la face du monde. »

Après la découverte de l'Amérique, une quantité de mines exploitées par les Carthaginois, par les Romains, enfin par les Arabes et les modernes, en Espagne, en Italie, en Allemagne et en France même, furent désertées, les riches produits des Amériques, du Mexique, du Pérou et de l'Inde, suppléant momentanément aux produits de la Bohême, de la Thuringe, de la Saxe, de la Suède et de l'Angleterre. Il y a là un mouvement d'arrêt dans les arts métallurgiques en général.

Barba, un des meilleurs métallurgistes espagnols, a laissé des détails très complets sur l'état des mines au Pérou, au commencement du XVIIe siècle. Les mines d'argent les plus riches se trouvaient dans le district de Charcas. Tout le pays n'était, suivant lui, pour ainsi dire qu'une vaste mine. « On a découvert, dit-il, jusqu'à présent, plus de quarante-sept mines, et on a des indices certains de plusieurs autres très riches; mais les naturels du pays font tous leurs efforts pour les cacher.

« Toutes les mines, ajoute-t-il, qu'on travaille actuellement au Pérou ont été trouvées et essayées par les Espagnols. On n'a jamais pu découvrir aucune mine d'argent qui ait été exploitée anciennement par les Indiens. Quand on a voulu forcer les naturels du pays à les montrer, ils se sont tués eux-mêmes. On est cependant assuré qu'ils avaient autrefois des mines d'argent très abondantes. Chaque petit canton, du temps des Incas, avait sa mine particulière. On trouva dans les rues de leurs bourgades, et dans les murailles de leurs maisons, du métal de bon aloi. Quand je vins prendre possession de mon presbytère, les rues de Borogoi étaient parsemées d'un minerai très riche; je le recueillis et en fis mon profit. Les Indiens m'apportaient souvent des minerais d'argent qu'ils tiraient des mines inconnues aux Espagnols ».

C'est ce mystère, ajoute le Dr Hœfer, dont les indigènes semblaient envelopper leurs richesses, qui stimulait au plus haut degré la cupidité féroce des Espagnols.

En 1603, on découvrit dans les environs du fleuve St-Laurent des mines d'argent et de cuivre, dont il est fait mention dans les lettres-patentes de Jacques Ier; il y est dit que le roi d'Angleterre se réserve le cinquième pour l'argent et le quinzième pour le cuivre.

Pendant le XVIIe siècle, on découvrit en Europe de nouvelles mines d'argent: d'après Malus, les montagnes de Foix, de Commenge, de Couzerans, de Béarn et de Bigorre, dans les Pyrénées, étaient très riches en minerais d'argent, d'or, de plomb et de fer. De 1648 à 1649, on exploita avec profit les mines d'argent et d'or situées dans le val de Grésivaudan (Dauphiné). A la même époque, les mines de Sahla en Suède et celles de Norwège étaient déjà florissantes.

ıt, pendant tout le XVII[e] siècle, ce sont surtout les mines du Nou-
e qui attirent l'attention, parce qu'elles sont d'une grande richesse et
raissent inépuisables. Quelques mines européennes sont abandon-
celles du Hartz sont délaissées pendant la guerre de Trente ans.
ue des données incomplètes sur l'ancienneté des industries chimiques
u-Monde; mais on peut admettre que là, comme ailleurs, l'esprit
on a devancé de beaucoup les théories scientifiques.
; 1561, les mines d'argent du Mexique sont exploitées par un pro-
Dumas, qui réalise toutes les conditions désirables. Il est dû à un
ısque inconnu d'ailleurs, Hernando Velasquez, qui n'avait aucune des
ces de chimie théorique nécessaires pour imaginer son procédé. En
ci est extrêmement compliqué, et n'a été compris ni de son auteur,
qui sont venus après lui. Ce n'est que depuis quelques années que
'éunis de MM. Sonneschmidt, Humbold, Karsten et Boussingault nous
d'en concevoir la théorie. Velasquez y avait été conduit par la pra-
, en passant d'une expérience à une autre, sans s'en rendre compte,
ui fût même possible de s'en rendre compte ».
ıs en quelques mots, pour en montrer la complexité, la théorie de ce

se trouve dans ce minerai à l'état de sulfure ; il ne peut donc en être
l'amalgamation.
ıence par transformer le sulfure de cuivre CuS en sulfate de cuivre
lage modéré :

$$CuS + O^4 = CuO.SO^3$$

ɪulfate de cuivre qui devient alors l'agent de modification du sulfure

le sulfate de cuivre, une fois produit, jouit de la propriété d'agir
r le sel marin, et de former du sulfate de soude et du chlorure de

$$CuO.SO^3 + NaCl = NaO.SO^3 + CuCl$$

ure de cuivre peut décomposer à froid le sulfure d'argent, et donner
ι du sulfure de cuivre et à du chlorure d'argent :

$$CuCl + AgS = CuS + AgCl$$

ure d'argent, qui est alors décomposable par le mercure, forme du
ɜ mercure et un amalgame d'argent :

$$AgCl + 2Hg = HgCl + AgHg$$

ımalgame d'argent, soumis à la distillation, donne de l'argent et du
.i se volatilise :

$$AgHg = Ag + Hg$$

I. Boussingault, cet ingénieux procédé ne serait pas dû à Hernandez
mais bien à un Espagnol nommé Bartholomé de Mednia, qui l'aurait
ıu Mexique en 1557. Velasco n'aurait fait que l'introduire au Pérou

La grande découverte de l'*amalgamation au patio*, qui donna un essor très grand à la production de l'argent, eut comme conséquence indirecte, une augmentation importante de la production de l'or. En effet, cette méthode d'amalgamation, qui ne devait servir qu'à l'extraction de l'argent, entraîne, du même coup, l'or libre coexistant avec l'argent dans les minerais ; aussi a-t-elle constituée un progrès sérieux sur l'amalgamation directe, telle que pouvaient l'appliquer les Romains, qui connaissaient déjà l'usage du mercure comme dissolvant de l'or.

Pour extraire l'argent de ses minerais (minerais sulfurés et galène), on opérait donc depuis l'antiquité par fusion plombeuse suivie d'une coupellation. Au XVIe siècle, la méthode d'amagalmation au *patio* fut inventée en Amérique, comme nous venons de le voir, puis introduite en Europe avec certaines modifications importantes, vers la fin du XVIIIe siècle.

Jusqu'en 1784, l'amalgamation n'avait été appliquée en Europe qu'aux minerais d'argent natif. Mais à cette époque, de Born, minéralogiste saxon, fit des essais pour traiter les minérais sulfurés par une méthode analogue au procédé suivi en Amérique. Le minerai, qui doit toujours renfermer de la pyrite, est grillé avec du sel marin : l'acide chlorhydrique est mis en liberté par l'action de l'acide sulfurique provenant du grillage des pyrites de fer ; il se forme du sulfate de soude et du chlorure d'argent. Les minerais ainsi grillés sont pulvérisés et tamisés ; la poussière, qui résulte de ces opérations est mise dans des tonneaux cerclés en fer. On ajoute de l'eau et des disques de fer, puis on imprime aux tonneaux un mouvement de rotation. Au contact du fer métallique, le chlorure d'argent est réduit. On ajoute alors du mercure et on imprime de nouveau aux tonneaux un mouvement de rotation ; l'argent métallique est dissous par le mercure. On reçoit l'amalgame dans un triple sac en coutil et on le comprime pour en extraire le mercure non amalgamé. L'amalgame resté dans le sac est distillé.

Voici, d'après Hellot, comment se faisait la coupellation au XVIIIe siècle :

« Les ouvriers nomment *œuvre* le plomb tenant argent qui provient de la fonte de la mine de Ramelsberg : l'affinage de l'argent contenu dans ce plomb se fait dans un fourneau qu'on nomme *fourneau de reverbère*, à cause de sa forme voûtée, qui fait reverbérer la chaleur sur la surface du métal. Ce fourneau est construit de manière que la flamme du bois qu'on met dans un endroit qu'on nomme *la chauffe*, et par un trou qu'on appelle *trou à feu*, est déterminée à circuler dans l'intérieur du fourneau au-dessus de l'œuvre, et à lui donner le degré de chaleur convenable ; c'est un courant d'air qui donne cette direction à la flamme ; cet air s'introduit par le cendrier et sort par une ouverture pratiquée à côté de l'endroit où est l'œuvre. Cette manière de diriger ainsi la flamme ménage aussi beaucoup le bois.

« On dispose dans ce fourneau une grande coupelle, qu'on nomme *cendrée* ou *têt*. On fait cette coupelle avec des cendres de bois de hêtre bien lessivées, pour en emporter le sel, suivant la méthode ordinaire. Dans quelques fonderies, on ajoute aux cendres différentes matières, comme du sable, de la chaux, de l'argile, du spath, ou gypse calciné. Il est bon d'observer, au sujet de ces additions

'elles seraient très mauvaises et ne manqueraient pas de faire fondre la cou-
lle si ce vaisseau devait supporter une chaleur très forte ; mais celle qui
avient pour l'affinage ne doit être que médiocre.

« Quant le têt est bien préparé et séché, on met dedans tout l'œuvre à la
s ; cet œuvre est ordinairement de soixante-quatre quintaux pour un seul af-
ge ; on fait alors du feu dans la chauffe avec des fagots, mais on ne presse
s trop la fonte. Premièrement, afin que le têt ait le temps de se sécher à
id, ce qui est très essentiel, attendu que s'il y restait de l'humidité lorsque le
tal serait fondu, il le ferait sauter avec explosion. Secondement, parce que
uvre de la mine de Ramelsberg et celui de la plupart des autres est altéré
r le mélange de plusieurs matières métalliques qu'il convient de séparer, du
oins pour la plus grande partie ; sans quoi elles gâteraient la litharge et don-
raient une mauvaise qualité au plomb qu'on retire ensuite de cette litharge.
es matières étrangères qui se trouvent dans l'œuvre de Ramelsberg sont du
ivre, du fer et de la *matte*. Comme ces substances sont dures et rebelles, elles
e se fondent pas aussitôt que l'œuvre, attendu que la chaleur est ménagée ; et
'ailleurs, ces mêmes matières étant spécifiquement plus légères que le mé-
inge de plomb et d'argent, aussitôt que ces deux métaux sont fondus en-
emble, elles viennent nager à la surface, sous la forme d'une peau ou toile
u'on enlève. Ces impuretés se nomment *écume* ou *premier déchet*. Ce qui reste
orme une seconde écume, qui paraît lorsque l'œuvre a un plus grand degré de
haleur, mais avant que la litharge commence à se former ; ce sont des espèces
le scories, qu'on enlève avec soin ; on les nomme *second déchet*.

« Quand l'opération est à ce point, on la continue à l'aide de soufflets, dont le
ent est dirigé non sur le bois, mais sur la surface même du métal, par le
oyen de plaques de fer qu'on met exprès devant la *tuyère*, et qu'on nomme *papil-
ns*. Ce vent ne sert donc point à augmenter l'ardeur du feu, mais à faciliter la
mbustion du plomb et à chasser la litharge vers une échancrure pratiquée
i côté opposé de la coupelle : cette échancrure se nomme *voie de la litharge*,
irce que c'est effectivement par cet endroit que s'écoule toute la litharge
i ne s'imbibe point dans le têt ; elle se fige hors du fourneau. La matière qui
trouve au milieu des plus gros morceaux de cette litharge, et qui en fait en-
ron la moitié ou le tiers, est friable et se met en poussière comme du sable ;
en fait des barriques du poids de cinq quintaux ; on la nomme *litharge
archande* parce qu'on la vend telle qu'elle est ; elle sert à différents usages, et
ngulièrement pour les couvertes des poteries. L'autre partie qui demeure se
mme *litharge fraîche* ; on la refond pour la réduire en plomb ; cette fonte
rte le nom de *fonte fraîche* ou *rafraîchissement* ; et le plomb qui en provient
appelle *plomb frais*. Ce plomb est bon et de vente, lorsque l'œuvre a été bien
uré des matières hétérogènes dont on a parlé ci-dessus. A l'égard des têts ou
upelles imprégnés de litharge, on les ajoute dans la fonte de la même mine,
cela avec grande raison, car elles contiennent non-seulement beaucoup de
tharge qui se réduit en plomb, mais encore une certaine quantité d'argent qui
asse toujours dans les coupelles, dans les affinages en grand et même en petit,
ivant l'observation de M. Tillet.

« Lorsque les deux tiers de l'œuvre ou environ se sont convertis en litharge

il ne s'en forme plus; l'argent qui s'y trouve se couvre d'une espèce de peau blanche, que les affineurs nomment *éclair*, et ils appellent le métal *argent éclairé* ou *argent affiné*. L'argent sortant de cet affinage n'est cependant point encore pur; il contient du plomb, souvent même jusqu'à quatre gros par marc; on le livre à des ouvriers qui achèvent de le purifier entièrement par la méthode ordinaire, c'est-à-dire apparemment par une seconde coupellation à un feu plus fort, et cette dernière purification est le *raffinage;* ceux qui la font se nomment *raffineurs*. C'est sans doute improprement que les ouvriers qui font cette première partie de l'affinage en grand donnent le nom d'*éclair* à la peau blanche qui se forme à la surface de l'argent parvenu jusqu'à un certain degré de fin, mais qui ne l'est pas encore entièrement, car il est certain que dans les essais, l'éclair ou la corruscation, dont on a parlé plus haut, ne paraît que quand l'argent est absolument fin, ou du moins aussi fin qu'il peut le devenir par la *coupellation*. »

En 1823, Pattinson fit connaître un procédé ingénieux, auquel on a donné le nom de *pattinsonage*, pour enrichir les plombs argentifères. Ce procédé est fondé sur la différence de fusibilité du plomb et des alliages de plomb et d'argent. Si on laisse refroidir un alliage de plomb et d'argent, le plomb cristallise, en effet, le premier, et peut être séparé de la partie liquide qui retient l'argent; en répétant cette opération, d'une part, sur les plombs de plus en plus pauvres, et d'autre part sur les plombs de plus en plus riches, on arrive à abaisser la teneur des premiers à 19 ou 15 gr. d'argent par tonne, et à élever les seconds de 1.000 à 1.500 gr., limite qu'on ne saurait dépasser avantageusement, car lorsque la quantité d'argent augmente dans l'alliage, le degré de fusibilité diminue, de telle sorte qu'un plomb renfermant 2,25 pour 100 d'argent se solidifie à la température de fusion du plomb pur. Le plomb riche est ensuite coupellé ; son poids est très faible par rapport à celui du plomb traité. Par ce procédé, la plus grande partie du métal passe directement à l'état de plomb marchand, sans avoir été transformé préalablement en litharge, puis ensuite revivifié.

D'autres procédés de désargentation, entre autres le procédé Cordurié, sont basés sur le principe suivant : L'on brasse du plomb fondu avec du zinc : il se forme à la surface du bain des crasses composées d'un alliage de plomb et de zinc, dans lequel se concentre tout l'argent. Les écumes argentifères sont ensuite mises dans une petite chaudière, et fondues ; on en sépare ainsi par liquation une partie du plomb. On les traite ensuite par la vapeur surchauffée : le zinc s'oxyde, tandis que l'argent passe dans le plomb que retenaient encore les écumes. On obtient ainsi un plomb d'œuvre très riche, que l'on coupelle.

Terminons enfin en rapportant ce que Fourcroy dit de l'argent :

« L'argent. connu des peuples anciens, et dont la découverte, pour son époque, a échappé même à la mémoire des hommes, est devenu de très bonne heure, par sa rareté, sa beauté et toutes ses utiles propriétés, l'objet des recherches et des travaux d'un grand nombre d'artistes et de savants. Il n'est pas étonnant que des hommes qui savaient faire prendre tant de formes diverses aux substances métalliques, et qui imitaient si souvent dans des alliages la

et quelques-unes des propriétés de l'argent, aient eu depuis un temps
ʒ l'idée de créer par l'art ce métal précieux. En le comparant aux
aux blancs, il leur semblait qu'il n'en différait que par quelques qua-
ne devait pas être impossible de procurer à ceux là. De là l'antiquité
mutation des métaux blancs en argent, et tous les travaux auxquels
istes se sont livrés sur ce métal lui-même. Non découragés par leurs
tentatives infructueuses, à mesure que ce métal précieux est devenu
hommes le représentant de tous les autres objets, de toutes les pro-
e l'industrie, et même de celle du génie, les alchimistes ont redoublé
it si leurs expériences et leurs laborieuses recherches n'ont point eu
[u'ils en attendaient, elles n'ont pas été à pure perte. C'est du sein de
sais malheureux entassés par des travaux séculaires, que les chimistes
s faits qu'ils ont employés à son histoire, et ils n'ont eu, pour ainsi
re travail à faire que de ranger dans un ordre méthodique, et de dé-
ement les phénomènes que ce métal avait présentés dans les tortures
nre auxquelles les alchimistes l'avaient soumis.
s que les alchimistes, en nommant l'argent *Lune* ou *Diane*, le quali-
r le signe même qu'ils lui consacraient, comme une sorte de demi-or,
eprésentaient par deux lignes demi-circulaires accolées dans le même
cornes tournées à gauche, de manière qu'il suffisait de retourner la
érieure et de l'unir à l'extérieur pour en faire la figure circulaire,
ctéristique de l'or, dont ils le croyaient réellement très voisin, puisqu'il
que développer une de ses parties pour le faire passer à cet état, der-
e de la perfection métallique; les artistes docimastiques et métallur-
s sages et plus utiles, travaillaient sans relâche à purifier l'argent, à le
mplètement d'avec tous les autres métaux, à le bien connaître dans
e pureté, à l'extraire sans perte du grand nombre de minéraux dans
nature l'a placé, à l'allier avec d'autres métaux pour y ajouter quel-
riétés utiles et pour faire participer ces métaux à quelques-unes de
s qualités. Leurs importants travaux, suivis d'un succès qui a multi-
nt dans la société, et qui en a étendu les nombreux usages, n'ont pas
vi aux chimistes pour construire le système de leur science. Les opé-
armaceutiques elles-mêmes, quoique bien moins nombreuses sur l'ar-
ur tous les autres métaux précédents, ont servi à augmenter les con-
s chimiques sur ce métal; et c'est de cet ensemble de travaux que s'est
à peu l'histoire de ce métal important.
ent a occupé en particulier un grand nombre de chimistes. Henckel,
ehman, Kunckel, Hellot, Tillet, etc., l'ont considéré comme essayeurs
rgistes; Bergman en a examiné avec soin les mines par l'analyse à
de; Lewis en a fait un traité particulier spécialement sous le rapport
ges dans les arts. La chimie pneumatique française en a singulière-
iré les propriétés; c'est par son secours que le citoyen Van-Marum a
moyen de brûler l'argent à l'aide de l'étincelle électrique foudroyante,
terminé son oxydation au foyer des miroirs ardents, timidement en-
r Homberg et Macquer; c'est elle qui a expliqué sa difficile combus-

tion et sa réduction facile, qui a fait découvrir au citoyen Berthollet la singulière et étonnante préparation de l'argent fulminant. Tandis que ses propriétés ont été bien mieux connues et bien mieux expliquées qu'elles ne l'avaient jamais été, elles ont également servi à agrandir le domaine de la science et la doctrine pneumatique. »

PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'ARGENT.

Arbre de Diane. — Eck de Sulzbach a décrit le premier, au XV[e] siècle, l'*arbre de Diane*. « Dissolvez une partie d'argent dans deux parties d'eau-forte. Prenez ensuite huit parties de mercure et quatre ou six parties d'eau-forte; mettez ce mélange dans la dissolution d'argent, et laissez-le tout reposer dans un bain de cendres, froid ou chauffé très légèrement. Vous remarquerez des choses merveilleuses ; vous verrez se produire des végétations délectables, des monticules et des arbustes. »

Chlorure d'argent. — Le chlorure d'argent était désigné par les alchimistes sous le nom de *lune cornée*. Au XVI[e] siècle, Oswald Croll connaissait la préparation du chlorure d'argent par précipitation d'une dissolution d'argent dans l'eau-forte par le sel marin.

Boyle signala le changement de couleur du chlorure d'argent à la lumière, mais il attribua ce phénomène à l'action de l'air.

Il remarqua que le précipité blanc obtenu par le sel marin ajouté à une dissolution d'argent dans l'eau-forte pèse plus que l'argent, et constata que l'apparition de ce précipité est une réaction très sensible ; suivant lui, la dissolution d'argent dans l'eau-forte produit un nuage blanc très marqué dans 3000 grains d'eau distillée tenant en dissolution 1 grain de sel commun sec. Il proposa l'emploi de cette dissolution pour doser le sel marin contenu dans les eaux de la mer.

Kunckel indique le moyen suivant de préparer l'argent pur : « Une dissolution d'argent dans l'eau-forte est précipitée par le sel commun ; le précipité blanc est ensuite mélangé avec de la potasse et calciné dans un creuset. » Pour constater la pureté de l'eau-forte, il traitait celle-ci par l'argent. Si l'eau-forte était pure, le liquide restait limpide et transparent ; si elle était impure, il se troublait et laissait déposer une *chaux* blanche.

Margraff indiqua ensuite un procédé pour réduire l'*argent corné* sans perte. « Pour préparer l'argent corné, dit-il, on fond, par exemple, deux onces d'argent qu'on dissout à chaud dans cinq onces d'eau-forte. Si l'argent contient de l'or, celui-ci se déposera. Cette solution d'argent est ensuite précipitée par une solution de sel commun pur ; on ajoute de celle-ci jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de trouble. On laisse reposer la liqueur pendant une nuit ; le lendemain on en retire la liqueur limpide qui surnage ; on lave et on dessèche le précipité blanc, qui pèse deux onces cinq drachmes et quatre grains.

« L'augmentation de poids vient de l'acide du sel commun ; par conséquent, dans une once de ce précipité il se trouve six drachmes et quelques grains d'ar-

ıt pur. Si l'opération, dont on vient de parler, se fait avec un argent qui ne t pas d'un aussi bon aloi que par la coupelle, on comprendra facilement que précipité doit être moins pesant, parce qu'il ne se précipite ici autre chose : l'argent, le cuivre restant en dissolution. Il faut avoir soin de laver le pré-ité avec de l'eau distillée. »

Pour réduire le chlorure d'argent, Margraff conseille de le dissoudre dans nmoniaque, de mettre dans cette dissolution six parties de mercure pour une rgent corné, et de laisser reposer ce mélange. « On y trouve le lendemain un arbre de Diane qui n'est autre chose qu'un amalgame d'argent. On sépare nercure par la distillation, et l'argent reste pur. »

Azotate d'argent. — Geber indique le moyen suivant pour préparer ce sel : Dissolvez d'abord l'argent dans l'eau-forte ; faites ensuite bouillir la liqueur ns un matras à long col non bouché, de manière à en chasser un tiers; enfin ssez refroidir le tout. Vous verrez se produire de petites pierres fusibles, ınsparentes comme des cristaux. »

Glaser décrit en ces termes la préparation de la *pierre infernale* : « Après avoir t cristalliser la dissolution d'argent dans l'eau-forte, mettez ce sel dans un n creuset d'Allemagne un peu grand, à cause que la matière, en bouillant au mmencement, s'enfle, et pourrait verser et s'en perdre; mettez votre creuset r un petit feu, jusqu'à ce que les ébullitions soient passées, que votre matière ıbaisse au fond ; et environ ce temps-là vous augmenterez un peu le feu, et us verrez votre matière comme de l'huile au fond du creuset, laquelle vous rserez dans une lingotière bien nette et un peu chauffée auparavant, et vous trouverez dure comme pierre, laquelle vous garderez dans une boîte pour vos ages. »

OR.

Par son éclat, son inaltérabilité et sa malléabilité, l'or fut très probablement premier des métaux découvert et travaillé par l'homme.

On le recueillit d'abord dans le lit des torrents, comme aujourd'hui dans les acers américains.

« Le métier *d'orpailleur*, de *cueilleur de pallioles d'or*, *d'aurier*, dit Fournet, se orna à imiter la nature qui, avec ses eaux, emporte au loin les parties terreu-s ou sableuses des dépôts en ne laissant sur place que les matières lourdes, au ilieu desquelles le métal précieux s'arrête naturellement à cause de sa grande santeur. Ensuite il suffisait d'en tirer les particules les plus saisissables à la ain.

« Cependant les pertes devenant assez fortes, la nécessité de les amoindrir ne da pas à se faire sentir, et en même temps vint celle d'accélérer la besogne. allut aussi procéder à des essais préalables. Eh bien, à cet égard, les peuples plus sauvages, comme les nations civilisées, imaginèrent des moyens d'une rême simplicité.

« Quelquefois on se contenta d'une écuelle hémisphérique, d'une augette ou sébile oblongue, manœuvrée artistement, sous un filet d'eau, de façon à faire écouler les matières inutiles. On eut encore soin d'en sillonner l'intérieur de rainures, pour que les paillettes pussent se nicher dans ces dépressions. M. Simonin fait, en outre, mention de la *poruna*, instrument d'invention probablement indienne, car d'abord le nom n'est pas d'origine castillane, et d'un autre côté les anciens peuples de l'Amérique exploitaient leurs sables bien avant l'arrivée des Espagnols.

« Elle est de forme ovoïde, à section elliptique. Taillée sur une corne d'animal qu'il a fallu ramollir dans l'eau bouillante pour la façonner à la main, cette petite machine porte aussi le nom de *corne*. Un grand perfectionnement fut amené par l'emploi de la *batea*, espèce de plat en bois, quelquefois en tôle, décrit par M. Boussingault. Il constitue un cône creux de $0^m,08$ à $0^m,10$ de profondeur, sur $0^m,60$ à $0^m,66$ de diamètre à l'orifice, et dans la pointe duquel l'or se rassemble après quelques mouvements oscillatoires, aidés de demi-rotations alternatives. Cette batea est très employée par les Brésiliens, qui vont à leur ouvrage après l'avoir assujettie sur leur dos, avec une courroie, à la manière d'un bouclier ».

Mais bientôt on ne se contenta plus de laver les sables aurifères, et on ne tarda pas à arracher l'or au sein des montagnes. D'après Agatharcides, les premières exploitations remonteraient aux temps héroïques des anciens rois d'Egypte, et même, comme l'assure Artémidor d'Ephèse, à l'histoire de la Thébaïde : elles étaient situées dans la Haute-Egypte, non loin de l'Ethiopie, et sur les confins de l'Arabie.

Ces traditions sont confirmées par les livres saints et les textes les plus anciens d'Homère au poète Lucain.

Les Egyptiens savaient fondre, travailler l'or, l'étirer en fils et en lames. Ils appliquaient des lames d'or avec un marteau sur beaucoup d'objets en bois ou en métal ; ils savaient battre l'or en feuilles assez minces pour servir à orner les vignettes de leurs papyrus, et étirer les fils suffisamment pour qu'ils puissent être employés en broderie.

L'or et l'argent étaient employés sans alliage chez les Chaldéens ; on les appliquait en lames sur les murs, on les martelait pour prendre la forme des objets qu'on voulait recouvrir ; on en faisait des figures entières.

« Dans le temple de Bel, dit Hérodote, il y a une chapelle en bas, où l'on voit une grande statue d'or qui représente Jupiter assis. Près de cette statue est une grande table d'or, le trône et le marche-pied sont du même métal. Le tout, au rapport des Chaldéens, est du poids de huit cents talents ».

Les Assyriens employaient l'or à profusion. A Babylone, Sémiramis avait érigé trois statues d'or, dont l'une avait 40 pieds de haut et pesait 1000 talents : devant ces statues était une table ou un autel en or massif de 40 pieds de long et de 12 pieds de large, pesant 50 talents.

D'après le livre des Rois, Salomon reçut en une seule année 666 talents d'or, c'est-à-dire en poids plus de 27 tonnes. Les coupes de la maison du Liban étaient en or. Les Hébreux portaient des chaînes, des bracelets, des couronnes, etc. en

fin. Les mines les plus productives étaient dans les contrées d'Ophir. ..'or venait, dans l'antiquité, de l'Inde, du pied de l'Himalaya, de la Perse, de Bactriane, de la Médie, de l'Arabie, de l'Assyrie, de la Colchide (Pactole), de la ıtrée d'Ophir, du pays de Sofala (côtes orientales d'Afrique), de la Macédoine, la Gaule et de l'Espagne.

..'or était recherché comme aujourd'hui par les orpailleurs, dans les rivières es torrents ; Diodore de Sicile, Pline et Strabon rapportent que le Rhône et utres rivières de la Gaule (Rhin, Aveyron, etc.), charriaient des paillettes d'or, e les Gaulois retiraient péniblement des sables. Les Grecs exploitaient de mê- : les rivières de la Thessalie et de la Macédoine ; celles de la Bosnie, de la Ser. :, l'Hèbre, le Tage et le Pô, au temps de Pline, étaient l'objet de pareilles re- erches. On a retrouvé les anciennes laveries d'Haliacmon, sur le versant occi- ntal du Pinde ; les Bohémiens exploitent encore là des sables aurifères avec s couvertures de laine et des toisons, comme aux temps légendaires des Argo- ıutes, par les procédés de Jason et de la Toison d'or, décrits par Cyprien. (Lé- r, *Les travaux publics aux temps des Romains*).

« Il n'y a absolument aucune mine d'argent dans la Gaule, dit Diodore de Si- le, mais il y a beaucoup d'or natif que les indigènes recueillent sans peine. omme les fleuves, dans leurs cours tortueux, se brisent contre la racine des ıontagnes, les eaux en détachent et charrient avec elles des fragments de roche emplis de sables d'or. Ceux qui se livrent à ces travaux brisent les roches, en- ›vent ensuite la partie terreuse par des lavages, et font fondre le résidu dans es fourneaux ».

Strabon donne d'intéressants détails sur les mines d'or de la Turdétanie (S.-). de l'Andalousie). « Nulle part, dit-il, jusqu'à ce jour, on n'a trouvé l'or, argent, le cuivre et le fer à l'état natif dans de telles conditions d'abondance et le pureté. Pour ce qui est de l'or, on ne l'y extrait pas seulement des mines, nais aussi du lit des rivières au moyen de la drague. Il y a, en effet, une espèce le sable aurifère que charrient les torrents et les fleuves, mais qui se trouve éga- nent en maints endroits dépourvus d'eau ; seulement, dans ces endroits, l'or échappe à la vue, tandis qu'aux lieux arrosés d'eau vive, on voit de prime abord reluire la paillette d'or. Au surplus, dans ce cas là, on n'a qu'à faire apporter de l'eau et à en inonder les terrains secs et arides, pour qu'aussitôt l'or reluise aux yeux. Cela fait, soit en creusant des puits, soit par tout autre moyen, on se procure le sable aurifère, on le lave ensuite, et l'or est mis à nu. Actuellement les lavages d'or sont plus nombreux dans le pays que les mines d'or proprement dites. A entendre les Galates ou Gaulois, leurs mines du Mont Cemmène et cel- les qu'ils possèdent au pied du Mont Pyréné, sont bien supérieures à celles d'Ibé- rie; mais de fait les métaux d'Ibérie sont généralement préférés. Il arrive quel- quefois, dit-on, qu'on rencontre parmi les paillettes d'or, ce qu'on appelle des *pales*, c'est-à-dire des pépites du poids d'une demi-livre et qui ont à peine be- soin d'être purifiées. On parle aussi de pépites plus petites et de forme mame- lonnée qu'on trouve en fendant la roche. Ces pépites soumises à une première cuisson et purifiées au moyen de terre alumineuse donne une scorie qui n'est autre chose que l'*électrum*. Cette scorie d'or mêlée d'argent est cuite de nouveau,

l'argent alors est brûlé et l'or seul demeure...... Pour l'exploitation des rivières à paillettes, on se sert de la drague, et le sable qu'elle extrait est lavé près de là dans des auges ou sébiles, ou bien l'on creuse un puits sur la rive, et la terre qu'on en retire est soumise au lavage ».

Diodore de Sicile ajoute, en parlant des mines de l'Espagne: « Les mineurs trouvent quelquefois des fleuves souterrains dont ils diminuent le courant rapide en les détournant dans des fossés inclinés, et la soif inextinguible de l'or les fait venir à bout de leurs entreprises. Ce qu'il y a de plus étonnant, c'est qu'ils épuisent entièrement les eaux au moyen des vis égyptiennes qu'Archimède de Syracuse, inventa pendant son voyage en Egypte. Ils les élèvent ainsi successivement jusqu'à l'ouverture de la mine, et ayant desséché les galeries ils y travaillent à leur aise ».

Les Phéniciens, avant l'arrivée des colonies égyptiennes dans la Grèce, avaient, d'après Hérodote, construit des fonderies pour purifier l'or récolté dans l'île de Thasos et au Mont Pangée, dans la Macédoine, les mines les plus anciennement exploitées. Au temps de Philippe elles rapportaient encore plus de 1000 talents. La Phrygie était fertile en mines d'or. « Au-dessus de la contrée des Abydéniens, dit Strabon, se trouve la ville d'Astyra, possédant des mines aujourd'hui épuisées. »

« Le souvenir de Midas, l'un des rois de la Phrygie, disent Petitgand et Ronna, se lie aux études de notre jeune âge; ce ne sont pas les ablutions de ce prince dans le Pactole qui l'ont enrichi de paillettes d'or, comme le dit la poésie; le fleuve les arrachait aux versants des montagnes. En Colchide, où la fable avait aussi placé une toison d'or conquise par les Argonautes, les cours d'eau avaient la même propriété que le Pactole, et c'était sur des peaux de mouton, étendues au fond des ruisseaux, qu'on recueillait les parties les plus ténues du métal. Les mines de cette contrée étaient si productives qu'elles auraient suffi pour justifier l'expédition de Phryxus et beaucoup d'autres entreprises ».

D'après Hérodote, les Scythes plaçaient des coupes en or pur dans les tombeaux de leurs rois.

L'or était très abondant dans la Rome des Empereurs. Pline raconte que ses contemporains en ornaient leurs chevaux et leurs chars. Néron faisait ferrer ses chevaux favoris en or.

Tous ces faits, dont quelques-uns sont certainement exagérés, prouvent tout au moins que l'or fut commun dans l'antiquité.

Pline donne d'intéressants détails sur l'exploitation des mines d'or de son temps. On disloquait les massifs aurifères par abatage, et l'on traitait les éboulis par de grands courants d'eau à forte pression, procédé réédité et perfectionné de nos jours par les mineurs américains.

« Chez nous, dit Pline, on se procure l'or de trois façons: on le trouve en paillettes dans les fleuves, le Tage en Espagne, le Pô en Italie, l'Hèbre en Thrace, le Pactole en Asie, le Gange dans l'Inde. Il n'est point d'or plus parfait, étant ainsi poli par le mouvement et le frottement des eaux. En second lieu, on creuse des puits pour l'extraire, ou on va le chercher dans l'éboulement des montagnes. Exposons ces deux procédés. Ceux qui cherchent l'or en

ılèvent d'abort le ségulle : le ségulle est une terre qui indique le gisement ; là ıt la veine ; on lave le sable, et on estime la richesse de la veine par le résidu u lavage. Quelquefois on rencontre de ces veines aurifères à fleur de terre. ıre bonne fortune dont on a vu récemment un exemple en Dalmatie, sous le ègne de Néron ; cette veine fournissait par jour cinquante livres. L'or ainsi ouvé à la superficie est appelé alutatium. quand par dessous existe une ırre aurifère. Au reste, les montagnes d'Espagne, arides, stériles et impropres toute autre production, sont contraintes par l'homme de fournir cette production précieuse. L'or extrait des puits est nommé par les uns *canalicium*, par les utres *canalieuse*. Il est adhérent à du sable de marbre, et il ne brille pas à la urface ; et, différent de celui qui brille en grain sur le saphir oriental, la pierre hébaïque et d'autres pierres précieuses, il est engagé dans les molécules du marbre. Ces canaux de veine circulent le long des parois des puits ; de là le nom d'or *canalicium*. Les galeries sont soutenues avec des piliers de bois. La masse extraite est battue. lavée, brûlée, moulue en farine. On donne le nom d'apistacudes à l'argent qui sort du fourneau. Les impuretés que le fourneau rejette s'appellent comme celle de tous les métaux, scories. Cette scorie d'or est une seconde fois battue et chauffée dans des creusets de tasconium. Le tasconium est une terre blanche semblable à l'argile ; c'est la seule substance capable de supporter l'action du soufflet, du feu et de l'ébullition des matières. La troisième méthode surpasse les travaux des géants. A l'aide de galeries conduites à de longues distances, on creuse les monts à la lueur des lampes, dont la durée sert de mesure au travail, et de plusieurs mois on ne voit pas jour.

« Ces mines se nomment arrugies ; souvent il se forme tout à coup des crevasses, des éboulements qui ensevelissent les ouvriers. Certes, il peut paraître moins téméraire d'aller chercher des perles et des pourpres dans les profondeurs de la mer, et nous avons su faire la terre plus fatale que les eaux. En conséquence, on laisse des voûtes nombreuses pour soutenir les montagnes. Dans les deux méthodes on rencontre des barrières de silex ; on les brise avec le feu et le vinaigre. Mais, comme dans les souterrains la vapeur et la fumée suffoqueraient les mineurs, ils prennent plus souvent le parti de briser la roche à l'aide de machines armées de cent cinquante livres de fer ; puis ils enlèvent les fragments sur les épaules jour et nuit, se les passant de proche en proche à travers les ténèbres. Les mineurs placés à l'entrée sont les seuls qui voient le jour. Si le silex paraît avoir trop d'épaisseur, le mineur en suit le flanc, et il le tourne. Toutefois, le silex n'est pas l'obstacle le plus difficile : il est une terre, espèce d'argile mêlée de gravier (on la nomme terre blanche), qu'il est presque impossible d'entamer. On l'attaque avec des coins de fer et avec les mêmes maillets que plus haut : rien au monde n'est plus dur ; mais la soif de l'or est plus dure encore, et on en vient à bout. L'opération faite, on attaque en dernier lieu les piliers des voûtes. L'éboulement s'annonce ; celui-là seul qui s'en aperçoit est le veilleur placé au sommet de la montagne : celui-ci, de la voix et du geste, rappelle les travailleurs, et fait lui-même retraite. La montagne brisée tombe au loin avec un fracas que l'imagination ne peut concevoir, et un souffle d'une force incroyable. Les mineurs, victorieux, contemplent

cette ruine de la nature. Cependant il n'y a pas encore d'or; on n'a pas même su s'il y en avait quand on s'est mis à fouiller, et pour tant de périls et de dépenses il suffit d'espérer ce qu'on désirait. Un autre travail égal, et même plus dispendieux, est de conduire du sommet des montagnes, la plupart du temps d'une distance de cent milles, les fleuves, pour laver ces débris éboulés. On appelle ces canaux corruges, du mot *corrivatio*, je pense. Là encore il y a mille travaux; il faut que la pente soit rapide, afin que l'eau se précipite plutôt qu'elle ne coule, aussi l'amène-t-on des points les plus élevés ; à l'aide d'aqueducs, on passe les vallées et les intervalles. Ailleurs on perce des rochers inaccessibles, et on les force à recevoir de grosses poutres. Celui qui perce ces rochers est suspendu par des cordes ; de sorte qu'en voyant de loin ce travail, on croit avoir sous les yeux des bêtes sauvages, que dis-je? des oiseaux d'une nouvelle espèce. Ces hommes, presque toujours suspendus, sont employés à niveler la pente, et ils tracent l'alignement que suivra le corruge ; et là où il n'y a pas place pour poser le pied, des rivières sont conduites par la main de l'homme. Le lavage est mauvais quand l'eau qui arrive charrie de la boue ; cette boue est appelée *urium* : or, pour se préserver de l'*urium*, on fait passer l'eau à travers des pierres siliceuses et du gravier. A la prise d'eau, sur le front sourcilleux des montagnes, on creuse des réservoirs de deux cents pieds de long sur autant de large et dix de profondeur. On y a laissé cinq ouvertures, d'environ trois pieds carrés. Le réservoir rempli, on ôte les bondes, et le torrent s'élance avec une telle force, qu'il entraîne des quartiers de roc. En plaine est un autre travail : on creuse des canaux qu'on nomme *agoges* pour le passage de l'eau. De distance en distance, le courant est ralenti par une couche d'ulex. L'ulex est semblable au romarin épineux, et propre à retenir l'or. Les côtés sont fermés avec des planches; et s'il y a un ravin à franchir le canal est soutenu en l'air. La terre, conduite de la sorte, arrive jusqu'à la mer ; la montagne écroulée se dissout et de cette façon l'Espagne a déjà reculé au loin ses rivages. C'est aussi en des canaux de ce genre que dans le premier procédé on lave les matières extraites avec un labeur immense ; sinon, les puits seraient bientôt obstrués. L'or obtenu par l'arrugie n'a pas besoin d'être fondu ; il est or tout aussitôt. On en trouve des blocs ; les puits en fournissent même qui dépassent dix livres. Les Espagnols nomment ces blocs palacres ou palavianes; l'or en très petit grain, ils le nomment baluce. On fait sécher ensuite l'ulex, on le brûle, et on en lave la cendre sur un lit d'herbe où l'or se dépose. Suivant quelques-uns, l'Asturie, la Galice et la Lusitanie fournissent de cette façon, par an, vingt mille livres pesant d'or. Dans cette production l'Asturie est pour la part la plus considérable. Il n'y a nulle part ailleurs un exemple d'une fécondité pareille, continuée pendant tant de siècles. J'ai dit plus haut qu'un antique sénatus-consulte avait défendu au mineurs d'attaquer l'Italie : sans cette loi, aucune terre ne serait plus productive en métaux. Il existe une loi censoriale relative aux mines d'or d'Ictimules, dans le territoire de Vercelles, par laquelle il était défendu aux fermiers de l'Etat d'employer plus de cinq mille ouvriers à l'exploitation. »

Diodore de Sicile nous a laissé une importante description de l'exploitation des mines d'or en Egypte, qu'il est intéressant de connaître.

« A l'extrémité de l'Egypte, entre les confins de l'Arabie et de l'Ethiopie, se

ouve un endroit riche en mines d'or, d'où l'on tire ce métal à force de bras, ar un travail pénible et à grands frais. C'est un minerai noir, marqué de veies blanches et de taches resplendissantes. Ceux qui dirigent les travaux de ces ines emploient un très grand nombre d'ouvriers, qui tous sont ou des criminels condamnés, ou des prisonniers de guerre, et même des hommes poursuivis our de fausses accusations et incarcérés par animosité; les rois d'Egypte forent tous ces malheureux, et quelquefois même tous leurs parents, à travailler ans les mines d'or; ils réalisent ainsi la punition des condamnés, tout en retiant de grands revenus du fruit de leurs travaux. Ces malheureux, tous enchaînés, travaillent jour et nuit sans relâche, privés de tout espoir de fuir, sous la urveillance de soldats étrangers parlant des langues différentes de l'idiome du pays, afin qu'ils ne puissent être gagnés ni par des promesses, ni par des prières.

« La roche qui renferme l'or étant très compacte, on la rend cassante à l'aide d'un grand feu, et on la travaille ensuite des mains; lorsque le minerai, devenu ainsi friable, est susceptible de céder à un effort modéré, des milliers de ces misérables le brisent avec des outils de fer, qui servent à tailler les pierres. Celui qui reconnaît la veine d'or se place à la tête des ouvriers et leur désigne l'endroit à fouiller. Les plus robustes des malheureux condamnés sont occupés à briser le silex avec des coins de fer, en employant, pour ce travail, non les moyens de l'art, mais la force de leurs bras; les galeries qu'ils pratiquent de cette façon ne sont pas droites, mais vont dans la direction du filon métallique; et comme, dans ces sinuosités souterraines, les travailleurs se trouvent dans l'obscurité, ils portent des flambeaux attachés au front. Changeant souvent la position de leur corps, suivant les qualités de la roche, ils font tomber sur le sol les fragments qu'ils détachent. Ils travaillent ainsi sans relâche sous les yeux d'un surveillant cruel qui les accable de coups.

« Des enfants encore impubères pénètrent par les galeries souterraines, jusque dans les cavités des rochers, ramassent les fragments de minerai détachés et les portent au dehors, à l'entrée de la galerie. D'autres ouvriers, âgés de plus de trente ans, prennent une certaine mesure de ces fragments et les broient dans des mortiers de pierre avec des pilons de fer, de manière à les réduire à la grosseur d'une orobe. Le minerai ainsi pilé est pris par des femmes et des vieillards qui le mettent dans une rangée de meules, et, se plaçant deux ou trois à chaque manivelle, ils réduisent par la mouture chaque mesure de minerai pilé en une poudre aussi fine que la farine. Tout le monde est saisi de commisération à l'aspect de ces malheureux qui se livrent à ces travaux pénibles, sans avoir autour du corps la moindre étoffe qui cache leur nudité. On ne fait grâce ni à l'infirme, ni à l'estropié, ni au vieillard débile, ni à la femme malade. On les force tous au travail à coups redoublés, jusqu'à ce qu'épuisés de fatigue ils expirent à la peine. C'est pourquoi ces infortunés, ployant sous les maux du présent, sans espérance de l'avenir, attendent avec joie la mort, qui leur est préférable à la vie.

« Enfin, les mineurs ramassent le minerai ainsi moulu et mettent la dernière main au travail; ils l'étendent d'abord sur des planches larges et un peu incli-

nées ; puis ils y font arriver un courant d'eau qui entraîne les matières terreuses, tandis que l'or, plus pesant, reste. Ils répètent plusieurs fois cette opération, frottent la matière légèrement entre les mains, et, en l'essuyant mollement avec des éponges fines, ils achèvent d'enlever les impuretés jusqu'à ce que la poudre d'or devienne nette et brillante. D'autres ouvriers reçoivent un poids déterminé de cette poudre et la jettent dans des vases de terre ; ils y ajoutent du plomb, en proportion du minerai, avec quelques grains de sel, un peu d'étain et du son d'orge. Après quoi, ils recouvrent les vases d'un couvercle qu'ils lutent exactement et les exposent à un feu de fourneau pendant cinq jours et cinq nuits, sans discontinuer. Ils les retirent ensuite du feu et les laissent refroidir; en les découvrant ils n'y trouvent autre chose que l'or devenu très pur et ayant un peu perdu de son poids ; toutes les autres matières ont disparu. »

Les procédés primitifs de lavage, qui furent employés très longtemps sans modification importante, se perfectionnèrent cependant peu à peu, surtout après la découverte des gisements d'or de la Californie. « En Californie, dit Fournet, où presque simultanément le laborieux et sobre Chinois, l'énergique Yankée, Anglo-Saxon du Nord-Amérique et l'Espagnol Sud-Américain se réunirent, apportant chacun son révolver, ses passions que régularisèrent bientôt l'expéditive loi de Lynch, et son contingent d'inventions, on vit fonctionner les uns à côté des autres, des engins dont quelques-uns rappellent l'état naissant de la préparation mécanique. Il est facile de se convaincre du fait par la lecture d'une relation pleine d'animation d'un voyage de M. Simonin, et d'un rapport de M. Laur, inséré dans le *Moniteur*. De leurs détails intéressants, il résulte que, dans le cas où la division des masses devient nécessaire, on a recours à l'arastra ou bien au moulin chilien, à meules, tantôt verticales, tantôt horizontales, et mues par des manèges attelés d'ânes ou de mules. Leur simplicité n'a d'équivalent, en Europe, que les moulins des vallées piémontaises du pourtour du Mont-Rose. Le concassage préliminaire s'effectue, suivant la vieille méthode mexicaine, avec une sorte de martinet battant comme celui d'une forge et établi entre les branches d'un arbre fourchu, planté debout dans le sol. La tête de ce marteau est, tout simplement. une lourde pierre attachée par des cordes à l'extrémité antérieure d'un manche qu'un ouvrier fait jouer par la queue, et le minerai qui en reçoit les chocs a pour enclume un gros bloc qu'il creuse bientôt. Cet ancien mécanisme a été remplacé par des pilons de fonte.

« L'augette a fait place au *Cradle* ou *Rocker*, ingénieuse combinaison du crible et de la table à secousse en usage dans la préparation mécanique des minerais de l'Europe. Il fut importé par les Chinois, à la patience et à l'industrie desquels M. Simonin rend pleine justice. Ils installèrent presque tous les travaux des rivières, et quant à leur cradle, c'est une sorte de berceau balancé d'une main et muni d'un tamis supérieur où le gravier reçoit l'eau que l'autre main lui verse avec un pochon ou vase à manche nommé *dipper*. Les sables fins qui traversent la grille, tombent dans l'auge, proprement dite, dont le fond est un tablier de toile grossière sur laquelle l'or s'arrête, le reste étant emporté.

« Le *long-tom* n'est que le berceau agrandi et rendu immobile, car il se compose de la même claie supérieure sur laquelle arrive un courant d'eau. Les parties trop volumineuses pour traverser les mailles sont rejetées, et l'or, ainsi

les matières divisées, se rendent dans le compartiment sous-jacent, où s'ef-
ue une première épuration, avant d'en venir à la purification définitive.

Enfin les lavages au *sluice* et au *flume*, perfectionnements du système chi-
, imitent davantage la nature : ce sont de vrais lits de ruisseaux, figurés par
simples canaux inclinés, composés de trois planches, larges de 0m,35 à
50, et ayant soit une longueur de 3m,60, soit au moins 300 mètres. Un fort
rant parcourt leur étendue, et habituellement il est fourni par une pompe à
pelet que met en mouvement une roue pendante sur la rivière voisine. D'ail-
rs, le fond du canal est garni d'un pavé de bois entre les joints duquel l'or se
semble, s'il n'est pas muni de mercure que retiennent des godets ou bien un
llis. L'amalgame qui tend à se former, dans ce dernier cas, fait justice de
que les mécanismes les plus compliqués n'avaient pu retenir tout entier,
t il est vrai que les appareils les plus simples sont souvent les plus convena-
s. Le principal inconvénient de ce sluice est d'exiger beaucoup d'eau. »

L'amalgamation des sables aurifères était connu des anciens, ainsi qu'il ré-
te du passage suivant tiré de la *Collection des alchimistes grecs* de M. Ber-
lot :

« Prends de la terre des bords du fleuve d'Egypte qui roule de l'or, pétris-la
ec un peu de son...; après avoir fait une pâte..., formes-en de petits pains...;
s-les sécher au soleil..., mets-les dans une marmite neuve..., et fais du feu
ssous...; remue avec un instrument de fer jusqu'à ce que tu voies que tout
cuit et semblable à une cendre noire... Ayant pris une poignée de cette ma-
re, jette-la dans un vase de terre cuite, ajoute du mercure, agite méthodi-
ement avec la main...; ajoute une mesure... et lave avec précaution jusqu'à
que tu sois parvenu au mercure. Mets dans un linge, presse avec soin jusqu'à
uisement. En déliant le linge, tu trouveras la partie solide... Mets-en une
ulette dans un plat neuf... dans une fossette pratiquée au milieu...; recouvre
nouveau la marmite, en la faisant adhérer au plat (avec un lut)...; fais
auffer sur un feu clair, avec du bois sec ou de la bouse de vache (desséchée),
squ'à ce que le fond du plat devienne brûlant. Aie de l'eau auprès de toi,
ur arroser la préparation avec une éponge, en veillant à ce que l'eau ne
mbe pas sur le plat. Après la chauffe, retire le plat du feu : en découvrant, tu
ouveras ce que tu cherches » : c'est-à-dire de l'or dans le fond ; quant au mer-
ure, il a dû se condenser dans le couvercle refroidi.

« Ce traitement des minerais aurifères par le mercure, ajoute M. Berthelot,
raît s'être substitué à un traitement plus anciennement usité, dans lequel le
inerai était fondu avec du plomb, du sel, un peu d'étain et du son d'orge, et
umis à une véritable coupellation.

Brown a donné, dans les *Transactions philosophiques* de l'année 1669, le pro-
édé suivi de son temps à Schemnitz pour extraire l'or des minerais de cette
ntrée.

« On emploie, dit-il, plusieurs méthodes pour tirer le fin du minerai d'or ; on
lcine ce minerai, on le fait fondre, en y ajoutant du minerai d'argent et
utres minéraux, comme du sable ou du plomb, selon que le minerai est plus
moins rebelle au feu ; on réduit le minerai en poudre fine, on le lave dans
sieurs eaux ; après quoi on étend cette poudre sur des draps de laine dans

un endroit qui ait une pente douce et oblique, en faisant couler l'eau par dessus, et remuant sans cesse la poudre ; dans cette opération, les parties légères et terrestres sont emportées par l'eau, et les parties pesantes et métalliques restent sur les draps ; ensuite, on lave ces draps dans des grandes cuves, on laisse reposer l'eau, qu'on verse par inclinaison ; on lave plusieurs fois le sédiment, qui se trouve au fond des cuves, dans des auges, et à la fin on y mêle du vif-argent, en remuant bien la matière pendant l'espace d'une heure ; cette mine étant ainsi lavée dans un vase de bois, on sépare ce qui n'est point amalgamé. Alors on frappe sur un côté du vase, et l'amalgame se ramasse tout en un coin ; on met cet amalgame premièrement dans des linges grossiers, ensuite dans de plus fins, et on en exprime autant de vif-argent qu'on peut en tirer ; après quoi on met le reste de la mine sur un plat troué, qu'on place sur un vase profond, enfoncé dans la terre, et au fond duquel on met du vif-argent ; on couvre et on lute bien le tout, en donnant par dessus un feu de charbon assez violent ; le vif-argent tombe au fond du vase par les trous du plat, et on ramasse l'or qui reste, pour le faire refondre au feu, afin de le raffiner. »

Terminons cet historique, comme d'habitude, en transcrivant ici les passages suivants extraits du *Système des connaissances chimiques* de Fourcroy :

« Il est de l'or comme de l'argent, l'époque de sa découverte se perd dans la nuit des temps, et la tradition ne fournit parmi les hommes aucune trace des évènements qui le leur ont fait connaître pour la première fois. On ne peut douter que ses belles propriétés, son inaltérabilité, son indestructibilité n'aient été appréciées presque aussitôt qu'il a été découvert, et qu'elles ne soient promptement devenues l'objet de l'estime et presque du culte général. Aussi la folie qui a pour but chimérique de le former de toutes pièces, de le créer comme la nature, est-elle une des maladies qui aient depuis longtemps travaillé l'espèce humaine. Tandis que quelques fanatiques se sont épuisés en vains et ruineux efforts pour produire de l'or, la foule a été généralement emportée par le désir d'en acquérir et d'en accumuler. Le philosophe qui calcule les crimes de tous les genres que cette passion effrénée a fait commettre sur le globe, est obligé de conclure que, malgré les avantages que ce métal a procurés à la société, la somme des maux qu'il a produits l'emporte de beaucoup sur celle du bien qu'il a fait naître.

« Dans la suite des recherches et des expériences nombreuses qui ont été faites sur l'or, les longs et pénibles travaux entrepris par les alchimistes tiennent le premier rang, et ouvrent, pour ainsi dire, la scène des découvertes chimériques dont il a été l'objet. Après avoir regardé l'or comme le plus pur, le plus parfait, le plus inaltérable, le plus simple des métaux ; après l'avoir décoré du vain titre de roi, ils l'ont comparé au soleil, et ils l'ont représenté par le même emblème. Un cercle était le signe de sa perfection et de son immutabilité : c'était pour eux l'extrême, le *summum* de la métallisation, l'œuvre le plus accompli parmi les fossiles ; et peu s'en est fallu que dans leur délire ils ne l'aient placé à la tête de la création. Non seulement, suivant eux, il ne contenait rien d'âcre, rien d'étranger à la nature métallique, mais il était le produit d'une maturation accomplie, d'une incubation perfectionnée. De là les lentes expé-

riences auxquelles ils soumettaient les autres métaux pour les mûrir et les perfectionner ; de là l'infatigable patience qu'ils apportaient dans leurs recherches, et les formes ridicules même qu'ils donnaient à leurs instrument. L'argent, le plus voisin de l'état d'or, n'avait, dans leurs hypothétiques opinions, qu'un dernier degré d'amélioration à subir, qu'une teinture à acquérir, qu'une sorte d'affinage et de fixité à éprouver.

« Malheureux artisans d'un métier qui n'a jamais existé, et dont il est douteux que l'objet soit jamais déterminé, quoiqu'on ne puisse pas assurer qu'il y ait une impossibilité absolue de découvrir sa nature et sa composition intime, plus les alchimistes ont travaillé, et plus ils semblent s'être écartés du but qu'ils voulaient atteindre. Tout a prouvé jusqu'ici que l'or, comme les autres métaux, est un corps indestructible dont on ne peut séparer aucun principe, qu'on ne peut en aucune manière décomposer, et qui se comporte dans toutes les circonstances des opérations chimiques comme une matière simple ou indécomposable. Tout en ne faisant rien de ce qu'ils voulaient faire, les alchimistes ont appris à traiter l'or de beaucoup de manières différentes, à le faire changer de forme et de propriété, à le rappeler à son premier état, à le faire sortir aussi pur, aussi brillant et aussi intact des tortures multipliées qu'ils lui ont fait subir ; à le faire entrer dans différentes compositions, et surtout à le faire servir à plusieurs opérations curieuses ou utiles.

« C'est dans les récits fastueux des alchimistes que les premiers chimistes systématiques ont puisé les connaissances qu'ils ont commencé à recueillir et à disposer méthodiquement sur l'or. Ils ont également profité des nombreux travaux des adeptes, entrepris dans l'intention toujours trompée et toujours renaissante jusqu'aux jours de la physique expérimentale, de trouver dans ce métal une panacée, un remède universel. Toutes les recettes d'or potable, de teintures et d'élixirs aurifiques, tous les moyens prétendus de le diviser, de l'atténuer, de le dissoudre, ont été pour les véritables chimistes autant de faits sur ses affinités et ses combinaisons. Les travaux plus sensés des docimastiques et des métallurgistes sur l'art d'essayer, de purifier, d'extraire, d'affiner, de fondre, de couler, de forger et d'employer l'or de mille manières différentes, ont fourni beaucoup de détails utiles aux chimistes pour composer l'histoire de ce métal important. Enfin, les nombreuses et industrieuses pratiques de plusieurs arts dans lesquels on emploie l'or pour lui donner cent formes variées, pour le multiplier en surfaces, pour le faire briller en bijoux, ont encore servi aux auteurs des traités de chimie ; et de cette source abondante ont découlé tous les faits qui composent son histoire particulière. »

Coupellation. — Les Egyptiens et les Hébreux savaient déjà probablement purifier l'or et l'argent par une espèce de coupellation à l'aide du plomb et des cendres des végétaux. Dans cette opération, les cendres des végétaux faisaient le même office que les coupelles d'os calcinés.

La coupellation a été vaguement indiquée par Diodore de Sicile, Pline et Strabon. « Un sujet de surprise, dit Pline, c'est que pour purifier l'argent, il faille le calciner avec du plomb. »

L'extraction de l'argent de ses minerais par fonte plombeuse est fort ancienne.

« Heureusement qu'au rebours de l'argent, dit M. Fournet, le plomb et son sulfure sont très fusibles, très oxydables, et l'oxyde engendré sous l'influence de la chaleur est à peu près tout aussi facile à liquéfier que le métal qui en fait la base. D'un autre côté, celui-ci possède une précieuse puissance dissolvante à l'égard d'une foule d'autres corps. Il est un fondant par excellence, si bien que les alchimistes s'avisèrent de comparer le plomb au vieux et froid Saturne qui dévore ses propres enfants, prétendant d'ailleurs qu'il reçoit les influences de la planète de ce nom. En outre, ce même oxyde, vulgairement connu sous le nom de litharge, étant amené à l'état de fusion, jouit de la faculté mouillante de l'eau et de certains liquides. Eh bien ! en vertu de cette cause, il pénètre avec la plus grande facilité dans la plupart des corps poreux, et notamment dans les cendres que leur état pulvisculaire doit faire classer parmi les substances absorbantes les plus énergiques. Au contraire, par suite des étranges prédilections des effets capillaires, l'argent se refuse à cette intime dissémination, quelque soit le degré de fluidité auquel il est amené. De même que le mercure qui est dans l'impossibilité de mouiller un papier brouillard qu'imbibe l'huile, il demeure en parties suffisamment cohérentes entre elles pour constituer au moins des globules. Concluons donc que l'oxyde de plomb et l'argent métallique, corps tous deux si faciles à produire et pourtant si disparates dans les mêmes conditions, devaient tendre à se séparer du moment où un hasard quelconque amènerait un fondeur à chauffer suffisamment un minéral plombo-argentifère, et qu'enfin il trouva les grenailles du métal dans le magma cendreux et plombeux, résidu de son opération. Elles devaient nécessairement l'avertir, et puis un petit effort de son aptitude industrielle intervint pour amener le perfectionnement de cette ébauche de traitement. »

On a retrouvé au cap de Gate cinquante-deux fourneaux de coupellation ; à Barcelone, des plaques épaisses de litharge ; et aux environs de Carthagène, des saumons de plomb incomplètement dépouillés de leur argent et les gâteaux d'argent qui en provenaient.

M. Ledoux a décrit les fours de réduction découverts au milieu des scories amassées autour des anciennes usines de l'Attique, et remontant à la période grecque. Ils étaient très bas, cylindriques, d'environ 1 mètre de diamètre, et construits avec des micaschistes du Laurium ou avec des trachytes très réfractaires de l'île de Milo. Le combustible était du charbon de bois provenant des forêts du pays ; le courant d'air était fourni par des soufflets mus à bras d'hommes.

Au-dessus des fours, de hautes cheminées devaient aspirer et enlever les fumées délétères du plomb. Le plomb d'œuvre, fondu et exposé au courant d'air, s'oxydait, se transformait en litharge qu'on enlevait, et l'argent restait au fond du creuset. On a retrouvé, non pas les fours de coupellation, mais, au milieu des scories, les débris des litharges jaunes et rouges qui en provenaient ; ces litharges, ou *écume d'argent*, comme les appelle Pline, étaient revivifiées et donnaient du plomb pauvre. (Léger, *les Travaux publics aux temps des Romains*).

L'or pur était appelé par les anciens *or apyre* (or sans feu), c'est-à-dire qui n'a pas besoin de passer par le feu.

Agatarchide nous indique le moyen qu'on employait pour purifier l'or. « Les ondeurs, dit-il, après avoir reçu, au poids et à la mesure, une certaine quantité de minerai d'or, le déposent dans un vase de terre ; ils y ajoutent du plomb proportionnellement à la quantité d'or, avec une addition de sel, d'un peu d'étain et de son d'orge ; ensuite ils recouvrent le creuset d'un couvercle qu'ils lutent exactement ; enfin, ils exposent le creuset à un feu de fourneau pendant cinq jours et cinq nuits, sans discontinuer. Après ce laps de temps, ils laissent refroidir la matière. Alors on voit apparaître l'or très pur, et sans la moindre trace des substances étrangères qu'on y avait ajoutées. Le métal a perdu un peu de son poids. »

Cette opération était une véritable coupellation. On ne voit pas la nécessité de l'étain, mais l'orge, comme toute matière organique, servait de réducteur.

L'or ainsi purifié s'appelait *or obryze*, c'est-à-dire or plusieurs fois passé au creuset. Suétone rapporte que Néron exigeait que les impôts lui fussent payés en or obryze, c'est-à-dire en or ayant subi les épreuves de la coupellation.

L'altération des monnaies a toujours été assez commune ; c'est à ce crime qu'est dû l'art de l'essayeur. « Les uns, dit Pline, altèrent les monnaies en y ajoutant du cuivre, les autres font une soustraction du poids légalement établi, et qui est tel que 84 deniers pèsent exactement une livre. C'est pourquoi on institua par une loi l'*art d'essayer les monnaies* (*ars denarios probandi*). Cette loi était si agréable au peuple qu'on éleva à Marius Gratidianius, qui l'avait fait porter, des statues massives dans toutes les rues de Rome... »

L'essai des monnaies se faisait très probablement déjà par la coupellation ; pour séparer l'or de l'argent, on employait un mélange semblable au *cément royal* (Voir *Séparation de l'or et de l'argent*).

Mais les Romains savaient combien il était difficile, à l'aide de leurs procédés imparfaits, de séparer de l'or les dernières traces d'argent. On lit dans les *Institutes* : « De même que le vin et le miel donnent naissance à une espèce d'émulsion, ainsi, l'or et l'argent fondus ensemble donnent un alliage appelé *electrum*, dont il est également difficile de séparer les éléments. »

Dans un des papyrus de Leyde, qui remonte environ au IIIe siècle de notre ère, on trouve le moyen suivant pour purifier l'argent. « Prenez une partie d'argent et un poids égal de plomb ; mettez dans un fourneau, maintenez fondu jusqu'à ce que tout le plomb ait été consumé ; répétez l'opération jusqu'à ce qu'il devienne brillant ».

Au VIIIe siècle, Geber décrit clairement la coupellation. « L'argent et l'or supportent, dit-il, seuls l'épreuve de la coupellation. Le plomb résiste le moins ; il s'en va et se sépare promptement. Voici ce mode d'opération :

« Que l'on prenne des cendres passées au crible, ou de la chaux, ou de la poudre faite avec des os d'animaux brûlés, ou un mélange de tout cela, ou d'autres choses semblables. Il faudra ensuite les humecter avec de l'eau, les pétrir et les façonner avec la main, de manière à en faire une couche compacte et solide. Au milieu de cette couche, on fera une fossette arrondie et solide, au fond de laquelle on répandra une certaine quantité de verre pilé. Enfin, on fera sécher le tout. La dessiccation étant achevée, on placera dans la fossette

l'objet que l'on veut soumettre à l'épreuve, et on allumera un bon feu de charbon. On soufflera sur la surface du corps que l'on examine, jusqu'à ce qu'il entre en fusion. Le corps étant fondu, on y projetera du plomb par parcelles, et on donnera un bon coup de feu. Et lorsqu'on verra le corps s'agiter et se mouvoir vivement, c'est un signe qu'il n'est pas pur. Attendez alors jusqu'à ce que tout le plomb ait disparu Si le plomb a disparu, et que ce mouvement n'ait pas cessé, ce sera un indice que le corps n'est pas encore purifié. Alors il faudra de nouveau y projeter du plomb et souffler à la surface jusqu'à ce que tout le plomb soit séparé. On continuera ainsi à projeter du plomb et à souffler, jusqu'à ce que la masse reste tranquille, et qu'elle apparaisse pure et resplendissante à sa surface. Dès que cela a lieu, on éteindra le feu ; car l'œuvre est alors parfaitement terminé. En projetant du verre sur la masse qu'on soumet à l'épreuve, on remarque que l'opération réussit mieux : car le verre enlève les impuretés. A la place du verre, on pourra employer du sel ou du borax, ou quelque alun. On pourra également faire l'épreuve du *cineritium* dans un creuset de terre, en soufflant tout autour et sur la surface, comme nous l'avons indiqué.

« Le cuivre se sépare de l'alliage un peu plus lentement que le plomb ; mais il est plus facilement enlevé que l'étain. Le fer ne se prête pas à la fusion, et c'est pourquoi il ne s'allie pas avec le plomb. Il existe deux corps qui résistent à l'épreuve de la perfection, à savoir, l'or et l'argent, à cause de leur solide composition, qui résulte d'un bon mélange et d'une substance pure ».

Les perfectionnements apportés au procédé de la coupellation permirent de traiter pour argent des plombs de moins en moins riches, si bien qu'au moyen-âge on put coupeller avec avantage les couvertures des vieux bâtiments.

Dans un manuscrit du XV[e] siècle, se trouve un chapitre relatif à la préparation des coupelles et à la construction d'un fourneau particulier destiné à la coupellation.

« Il est question, dit le D[r] Hœfer, non seulement de la préparation des coupelles au moyen de cendres mouillées et façonnées dans un moule métallique, mais encore de la construction d'un fourneau particulier (moufle) exclusivement destiné à la coupellation. « Ce petit fourneau *(furnellum)* doit être carré, d'un « empan et demi de hauteur, de cinq quarts d'empan de largeur. Il faut y pra- « tiquer un petit pont en fer ; on y met les charbons, sur lesquels on ne souffle « jamais. On place au-dessous de ce pont une lame (de fer), sur laquelle on pose « la coupelle ». — L'auteur ajoute que le métal est soumis à la coupellation par doses fractionnées, et qu'on le fait fondre avec des quantités proportionnées de plomb ».

L'ordonnance de Philippe de Valois, de l'année 1343, décrit la coupellation en termes très précis. « Les coupelles, y est-il dit, sont de petits vaisseaux plats et peu creux, composez de cendres de sarment et d'os de pieds de moutons calcinez et bien lessivez ; pour en séparer les sels qui feroient pétiller la matière de l'essay, on bat bien le tout ensemble, et après cela on met, dans l'endroit où l'on a fait le creux, une goutte de liqueur qui n'est autre chose que de l'eau où l'on a délayé de la maschoire de brochet ou de la corne de cerf calcinez : ce qui

it une manière de vernis blanc dans le creux de la coupelle, afin que la matère de l'essay y puisse estre plus nettement, et que le bouton de l'essay s'en ltache plus facilement ».

L'ordonnance de 1343 insiste particulièrement sur la pureté du plomb employé our l'opération. « Le général essayeur ou l'essayeur particulier doit avoir bon lomb et net, et qui ne tienne or, argent, cuivre ne soudoure, ne nulle autre ommunication ; et de celuy doit faire essay..... »

Elle prescrit aussi une foule de précautions minutieuses dans l'emploi de la balance, elle va jusqu'à recommander d'éviter le contact de l'haleine : « Le général essayeur ou l'essayeur particulier doit avoir des balances bonnes et légières, loyaux et justes, qui ne jaugent d'un costé ne d'autre. Quand il poise les essays, il doit estre en lieu où il n'y ait vent ne froidure, et garder que son haleine ne charge la balance ».

Au XVIe siècle, Césalpin appelle le plomb un *savon* qui nettoie l'or et l'argent dans la coupellation.

Séparation de l'or et de l'argent. — Les Anciens savaient séparer l'or de l'argent. Strabon dit, en parlant des mines d'or du sud de l'Espagne : « Si l'or est fondu et purifié à l'aide d'une certaine terre appelée *stypteria*, il reste un résidu d'électrum (alliage d'or et d'argent) ; mais si l'on recuit ensuite ce résidu, qui contient de l'or et de l'argent, l'argent se consume et l'or reste ». Ce passage est assez obscur. Qu'est-ce que la terre *stypteria ?* Les uns prétendent que c'est le vitriol vert natif ; les autres, un alun naturel.

Pline décrit également le procédé, mais avec plus de détails :

« On torréfie l'or dans un vase en terre, avec deux fois son poids de sel et trois fois son poids de *misy*, puis on répète l'opération avec deux parties de sel et une partie de la pierre appelée *schiste*. De cette façon, il donne des propriétés actives aux substances chauffées avec lui, tout en demeurant pur et intact. Le résidu est une cendre que l'on conserve dans un vase en terre ». L'affinage de l'or était produit par l'acide chlorhydrique formé, qui donnait du chlorure d'argent.

Dans un des papyrus de Leyde, examiné par M. Berthelot, on trouve la recette suivante, qui ressemble à la méthode connue plus tard sous le nom de *ciment royal*, à l'aide de laquelle on séparait autrefois l'or et l'argent : « Prenez du vinaigre piquant, épaississez, prenez de....... (lacune dans le manuscrit), 8 drachmes de sel commun, 2 drachmes d'alun lamelleux (schiste), 4 drachmes de litharge, broyez avec le vinaigre pendant 3 jours, séparez par décantation et employez. Alors ajoutez au vinaigre 1 drachme de couperose, une demi-obole de......, trois oboles de chalcite (minerai de cuivre, tel que pyrite), une obole et demie de sory (sulfate de cuivre mélangé de sulfate de fer), une silique de sel commun, deux siliques de sel de Cappadoce (variété de sel gemme). Faites une lame ayant deux quarts (d'obole ?), soumettez-la à l'action du feu...... jusqu'à ce que la lame se rompe, ensuite prenez les morceaux et regardez-les comme de l'or affiné ».

Au moyen âge, pour effectuer la séparation de l'or et de l'argent, on employait e *cément royal* et l'antimoine. Le cément royal, usité autrefois dans la fabrication

des monnaies, était préparé ainsi, suivant Macquer : On prend 4 parties de briques pilées et tamisées, 1 partie de vitriol vert calciné au rouge, 1 partie de sel commun ; on en fait une pâte ferme que l'on humecte avec de l'eau ou de l'urine. On la stratifie avec des lames d'or minces dans un pot de terre ; on lute le couvercle et on chauffe à un feu modéré pendant 24 heures, en prenant garde de fondre l'or ; on répète au besoin l'opération. »

Dans un traité d'orfévrerie, dont on possède une copie datée de 1478, mais qui remonte à une époque plus ancienne, et inséré par M. Berthelot dans sa *Collection des alchimistes grecs*, on trouve trois procédés pour effectuer la séparation de l'or et de l'argent. Voici la traduction de ces textes donnée par M. Berthelot.

(N° 42). — *Eau pour extraire l'or de l'asèm* (alliage d'or et d'argent). « Prenant deux parties de sel ammoniac et trois parties de sel de nitre, broie bien dans un mortier ». On les met en réaction prolongée dans un alambic, ce qui fournit une eau divine.

« Quand tu voudras retirer l'or de l'asèm, coupe l'asèm en morceaux, mets-le dans l'alambic, bouche bien. Epuise l'action de l'eau divine et mets à part l'or : il est à l'état pulvérulent. Agglomère-le avec l'outil à dorer ».

(N° 43). — *Autre recette*. « Prends 2 litres d'alun ; du sel de nitre, 1 livre ; du vitriol romain, 1 livre et demie : broie, mets dans un alambic, place sur un fourneau ; ferme bien et recueille l'eau-forte. L'eau divine est ainsi confectionnée en 24 heures ».

« Quand tu voudras retirer l'or de l'asèm, mets l'eau-forte dans un vase de verre posé sur de la cendre chaude ; l'argent se dissout avec bouillonnement ». En évaporant la liqueur, le composé d'argent reste au fond de l'alambic.

(N° 44). — *Affinage de l'or*. « Prenant de la marcassite (sulfure d'antimoine naturel), 8 onces ; soufre, 4 onces ; fais fondre ensemble dans le creuset : il se forme de l'antimoine (sulfuré).

« Lorsque tu voudras affiner l'or en grains, mets l'or dans un creuset au milieu du feu. Ensuite projette de l'antimoine (sulfuré) au milieu du creuset, à ta volonté, jusqu'à l'ébullition, etc. ».

(N° 45). — *Autre recette*. « Extraits l'or en poudre de l'asèm (par le procédé n° 43 ?) et place la poussière dans le creuset. Ensuite, délaie avec l'antimoine, au milieu du creuset, et fais chauffer. Après cela, place sur une brique de Grèce afin d'affiner et de laisser refroidir. On obtient ainsi de l'or fin ». — Dans ce procédé l'argent est perdu.

Le procédé de calcination avec l'antimoine était très défectueux. « Le troisième moyen d'affiner l'or et le séparer d'avec l'argent et le cuivre, dit Savot, se fait avec l'antimoine, en fondant avec l'or de l'antimoine plus ou moins, selon qu'il y a plus ou moins d'argent ou de cuivre allié avec l'or. L'antimoine étant ainsi fondu avec l'or non pur, il s'emboit et s'abreuve du cuivre et de l'argent, quittant l'or, lequel tombe peu après comme un régule au fond du creuset ; mais d'autant que cet or demeure aigre, ne se pouvant qu'il ne retienne et emporte avec soi quelque chose de l'antimoine, pour en retirer tout à fait l'antimoine, on fait exhaler et évaporer tout ce que l'or aurait pu tirer d'anti-

ıoine avec soi, en l'éventant avec prudence : car si on chasse l'antimoine un eu trop fort. il emporte de l'or avec soi ». (*Métallurgie des Anciens*).

D'après Hœfer, il est probable qu'on employait déjà sous le règne de Philippe le Valois l'eau-forte pour séparer l'argent de l'or. Cependant à en juger par une ordonnance de François Ier (de l'année 1540), ce moyen n'aurait commencé à être généralement en usage que vers le commencement du XVIe siècle.

Dans une *Ordonnance du Roy François Ier donnée à Blois le 19 mars, l'an 1540*, « les gages des Essayeurs de la Monnaie, dit Savot, sont augmentés de la moitié, pour raison de ce départ avec l'eau-forte ; car il y est dit en termes exprès, que les Essayeurs au lieu de 50 livres tournois qu'ils avaient accoutumé d'avoir, auront chacun 100 livres tournois pour subvenir aux frais des essais de l'or au feu et à l'eau ».

Paracelse (1493-1541) décrit nettement la séparation de l'or et de l'argent au moyen de l'eau-forte. « Pour séparer, dit-il, les métaux à l'aide de l'eau-forte ou d'autres eaux corrosives semblables, vous procéderez de la manière suivante : Commencez par réduire l'alliage en petites parcelles, introduisez-le ensuite dans une cornue, et versez-y de l'eau-forte ordinaire en quantité suffisante. Laissez digérer jusqu'à ce que le tout se résolve en une eau limpide. Si c'est un alliage d'or et d'argent qu'on a ainsi traité, l'argent seul se dissoudra, et l'or se déposera semblable à du gravier noir. C'est ainsi que les deux métaux, l'or et l'argent se trouvent séparés l'un de l'autre. Voulez-vous retirer l'argent de la liqueur sans avoir recours à la distillation ? Plongez dans la liqueur une lame de cuivre : l'argent se déposera comme du sable au fond du vase, pendant que la lame de cuivre sera attaquée et corrodée ».

Agricola (1494-1555) donne la description détaillée de la coupellation, et signale l'emploi de l'eau-forte pour la séparation de l'or et de l'argent. Il indique aussi le vitriol vert et l'huile de vitriol, puis le soufre et l'antimoine pour le même usage.

A la même époque, l'Italien Biringuccio décrit les procédés d'affinage de l'or, et donne des détails très précis sur la méthode dite d'*inquartation*, qui est encore employée aujourd'hui.

Les Vénitiens et plus tard les Hollandais avaient le monopole du commerce de l'eau-forte et de l'eau légale.

Avant de terminer, signalons l'emploi de la pierre de touche dans l'antiquité : « A propos de l'or et de l'argent, dit Pline, il faut parler de la pierre coticula (pierre de touche). Les experts, quand ils ont frotté avec cette pierre comme avec une lime le minéral pour en détacher quelques parcelles, disent aussitôt combien ce minéral renferme d'or, d'argent ou de cuivre, à un scrupule près ; et cette épreuve merveilleuse est infaillible ».

Au moyen-âge, les orfèvres, qui n'avaient pas besoin de procédés aussi exacts que celui de la coupellation, essayaient l'argent à la *raclure* ou à l'*échoppe* ; ils faisaient les essais d'or avec les touchaux, comme aujourd'hui. Pour essayer une matière d'argent, ils en tiraient de petits morceaux de un à deux grains, à l'aide d'une espèce de burin appelée *échoppe* ; ils les mettaient sur des charbons ardents, et ils jugeaient, par la blancheur du métal, du degré de sa pureté.

PLATINE

Le platine se rencontre en grains et en pépites, disséminés dans des alluvions analogues à celles qui fournissent l'or.

Le platine était inconnu en Europe, comme métal distinct, avant 1749. On vendait cependant sous ce nom, d'origine espagnole et signifiant *petit argent*, quelques bijoux blancs peu estimés. Charles Wood, essayeur à la Jamaïque, le trouva dans les Indes occidentales, vers 1741, et en donna quelques échantillons au Dr Brownrigg, qui les présenta à la Société royale de Londres, en 1750. Antonio de Ulloa, mathématicien espagnol qui accompagna au Pérou, en 1735, les Académiciens français envoyés pour la mesure d'un degré du méridien, en donna le premier une notion un peu exacte dans la relation de son voyage publiée en 1748 à Madrid, Wood fit connaître quelques propriétés de ce métal dans les *Transactions philosophiques* des années 1749 et 1750.

« Ces premiers essais, qui annonçaient des propriétés très extraordinaires, dit Fourcroy, firent un grand bruit en Europe, à une époque où la découverte d'un métal surtout aussi singulier que paraissait l'être celui-ci, était un phénomène hors de tout ce qu'on avait osé espérer. Alors les plus grands chimistes de l'Europe travaillèrent à l'envi le platine et recherchèrent ses caractères distinctifs. Scheffer, chimiste suédois, dont Bergman a publié les leçons, donna en 1752, dans les mémoires de l'Académie de Stockholm, la première suite exacte d'expériences d'après lesquelles il rapprocha ce métal de l'or par ses propriétés, et l'appela *or blanc*. Lewis, chimiste anglais, à qui, parmi beaucoup d'autres travaux, on doit une histoire très complète pour le temps de l'argent et de l'or, a fait et publié, dans les Transactions philosophiques pour 1754, un travail suivi et très complet sur le platine. Margraff consigna dans les Mémoires de Berlin pour 1757 le détail de ses expériences sur ce métal. Tous ces premiers travaux ont été recueillis et rapprochés en France par Morin dans un ouvrage publié en 1758, qui avait pour titre : *Le platine, l'or blanc* ou *le huitième métal*. C'est une compilation méthodique de tout ce qui avait été fait jusque-là.

« Macquer et le citoyen Baumé entreprirent en commun, à cette dernière époque, un grand nombre d'expériences intéressantes sur le platine ; elles sont consignées dans les Mémoires de l'Académie des sciences pour 1758. Buffon a rapporté peu de temps après, dans le premier tome de ses suppléments, une suite de recherches qu'il avait faites en commun avec Milly et le citoyen Guyton. M. de Sickingen a fait aussi des recherches nombreuses et utiles sur le platine, qu'il communiqua à l'Académie, et dont Macquer a donné un extrait détaillé dans son Dictionnaire de chimie. Delisle a aussi présenté, en même temps à peu près, à l'Académie des sciences un travail sur ce métal.

« Après ces recherches déjà très multipliées, Achard, le citoyen Guyton, Lavoisier, Pelletier, ont donné successivement des moyens d'obtenir le platine pur, celui de le fondre, et de nouvelles connaissances sur ses combinaisons. Bergman a écrit une Dissertation particulière sur la nature de ses précipités

ts réactifs alcalins. M. Chabaneau, alors professeur de chimie en
est occupé des procédés propres à traiter ce métal en grand, et y a
ıris, des artistes habiles se sont aussi appliqués avec ardeur à ce
'avail. Les citoyens Carrochez ingénieur, et Janetty orfèvre, ont
ment des procédes utiles pour purifier le platine et pour le forger.
en a construit des miroirs de télescope, et le second en fabrique
rs des lames, des fils, des creusets et toutes sortes d'ustensiles qui
ıhysique et en chimie. »

lé suivi par Carrochez et Janetty avait été indiqué par Achard, en
sistait à fondre le platine par l'intermédiaire de l'arsenic, et à calci-
l'alliage. Mais ce n'est que depuis les recherches de Wollaston que
ı platine est devenu facile. Ce procédé, rendu public en 1829, repose
urieux, constaté d'abord par Knight, que la mousse de platine peut
devenir malléable par une forte compression, le recuit et le mar-

sle qui, le premier, en 1773, eut l'idée de précipiter le platine de ses
par le sel ammoniac et de calciner le précipité.

rveau, Mussin-Puschkin, Berzélius, Edmond Davy ont étudié succes-
métal, et ont fait connaître ses principales propriétés.

ː natif n'est jamais pur ainsi que le montre les analyses suivantes :

	Oural	Colombie	Choco	Bornéo	Californie
	85.50	84.30	86.16	71.87	57.75
n	1.15	3.46	2.16	»	2.47
	»	1.46	1.09	7.92	3.10
m	1.10	1.06	0.35	1.28	0.25
	»	1.03	0.97	0.48	0.81
d'iridium	1.14	»	1.91	8.43	27.65
	0.45	0.74	0.40	0.43	0.20
	8.32	5.31	8.03	8.40	7.70
	»	0.12	»		
	»	0.60	»		

ie. — La première opération consiste à faire digérer à chaud la mine
vec de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu de l'acide
mesure que la dissolution s'opère : l'osmiure d'iridium, le quartz,
tc., restent inattaqués. Lorsqu'on juge que la dissolution est ache-
pore la liqueur de manière à l'amener à la consistance sirupeuse;
lement recueillir l'acide, si on opère cette évaporation dans un ap-
atoire ; il se trouve alors mêlé à un peu d'acide osmique, qui s'est
ant l'attaque du minerai. On étend ensuite d'une petite quantité
décante ; le liquide distillé est remis de nouveau dans la cornue,
ıer les parcelles de platine qui ont pu échapper à la première attaque.
ouillir la dissolution du minerai pour décomposer le chlorure de
ju'elle renferme, et on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, qui
'écipité plus ou moins rougeâtre, suivant la quantité d'iridium que

contient la liqueur : le chlorure de palladium, le chlorure de rhodium, ainsi qu'une forte proportion de fer et un peu de cuivre restent en dissolution. Le platine n'est pas complètement précipité de sa solution, il en reste une petite quantité dans les eaux-mères.

Le précipité contenant le platine et l'iridium est recueilli, desséché et chauffé au rouge naissant ; le platine iridié reste sous la forme d'une masse spongieuse et peu cohérente, de couleur grise. L'iridium donnant au platine plus d'élasticité et de dureté, et par conséquent n'étant pas nuisible, on ne se préoccupe pas de le séparer de ce métal. La mousse de platine est comprimée à froid au moyen d'une presse à vis, dans un anneau de fer, et l'on martèle à chaud le disque ainsi obtenu. Le platine possédant la faculté de se ramollir, avant de fondre,et de se souder à lui-même, on obtient ainsi un gâteau de métal. Il est nécessaire, afin d'éviter les soufflures dans la masse, que la compression soit très énergique.

MM. Debray et Deville ont indiqué, en 1859, un procédé de préparation basé sur la propriété que possède le plomb de dissoudre tous les métaux de la mine de platine, à l'exception de l'osmiure d'iridium et du fer. On commence par fondre la mine de platine, dans un four à réverbère, avec son poids de galène et un peu de fer : le fer décompose une partie de la galène, s'empare du soufre et met le plomb en liberté.

On obtient un régule au-dessus duquel se trouve l'osmiure d'iridium, tandis qu'une scorie de plomb flotte à sa surface. On coupelle le régule platinifère ; les métaux étrangers se volatilisent ou entrent dans les pores de la coupelle, tandis que le platine, qui reste sur la coupelle, est affiné par fusion dans des creusets en chaux. Ces creusets (fig. 71) se composent de deux parties : 1° une voûte A formée d'un morceau de chaux cylindrique, légèrement cintrée inférieurement et percée de deux trous C et D ; par C entre un chalumeau à gaz séparés, dans lequel pénètrent de l'oxygène et du gaz d'éclairage, destinés à chauffer la cavité intérieure du four ; on introduit par D, qui est muni d'un bouchon en chaux, le platine à fondre ; la voûte porte en outre, latéralement, une rainure peu profonde ; 2° une sole B obtenue en pratiquant, dans un morceau de chaux également cylindrique, une cavité hémisphérique sur les bords de laquelle on creuse une rainure E, légèrement inclinée, correspondant à celle de la voûte ; c'est par l'ouverture formée par la réunion de ces deux rainures que s'échappent les deux produits de la combustion, et que l'on coule le métal après sa fusion.

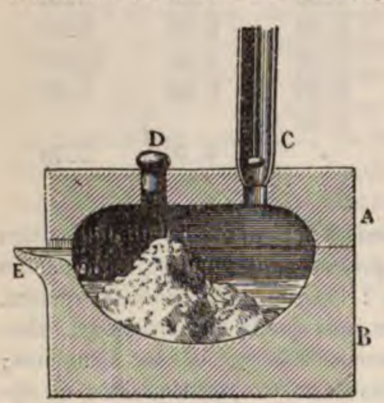


Fig. 71. Creuset pour la fusion du platine.

Lorsque le four est porté au rouge par la combustion des deux gaz, on projette peu à peu, par l'ouverture D, les fragments de platine, qui entrent bientôt en fusion ; la chaux agit sur les impuretés du métal, telles que le silicium, le fer,

e cuivre, etc., et les transforme en combinaisons fusibles, qui pénètrent dans la nasse poreuse du creuset. Le métal fondu est coulé dans une lingotière recouverte de plombagine, ou dans un moule en chaux. On soumet ensuite le lingot le platine au martelage afin de le rendre encore plus compacte.

Dans le département de la Seine, on traite annuellement environ 184 kil. de mine de platine, dont on retire à peu près 129 kil. de platine métallique.

PALLADIUM.

Ce métal fut découvert, en 1803, par le Dr Wollaston. Pour séparer le palladium du platine, il opéra ainsi qu'il suit : On dissout le platine brut dans l'eau régale, et dans cette dissolution, dont on a préalablement chassé l'excès d'acide, on verse goutte à goutte du cyanure de mercure. La liqueur se trouble, et il se précipite une matière d'un blanc jaunâtre pâle. Ce précipité lavé, séché et exposé à une forte chaleur laisse une matière blanche qui est le palladium. En chauffant cette matière avec du soufre et du borax, on peut l'obtenir sous forme de bouton métallique.

RHODIUM.

Wollaston découvrit également, en 1803, dans la mine de platine, un nouveau métal, auquel il a donné le nom de rhodium, en raison de la couleur rose de ses sels (de ῥόδοις). Pour obtenir le métal, Wollaston opéra par le procédé suivant :

On dissout la mine de platine dans l'eau régale, et on sature l'excès d'acide par de la soude caustique ; on ajoute du sel ammoniac pour précipiter le platine, puis du cyanure de mercure qui forme avec le palladium un précipité de cyanure de palladium. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur pour décomposer l'excès de cyanure de mercure ; on évapore jusqu'à siccité, et on lave avec de l'alcool à 0,837 le résidu bien pulvérisé : toute la matière se dissout, excepté le chlorure double de sodium et de rhodium, qui reste sous forme d'une poudre d'un beau rouge foncé.

Cette poudre est séchée et exposée dans un tube de verre à l'action d'un courant d'hydrogène. Le chlorure de rhodium est réduit avant même que la température ne soit portée jusqu'au rouge naissant. On lessive la masse afin d'enlever le sel marin : le rhodium reste à l'état pulvérulent. En le fondant avec le soufre et l'arsenic, et calcinant ensuite pendant longtemps le sulfure blanc ou l'arséniure jusqu'au rouge blanc dans un creuset découvert, on peut obtenir le rhodium sous forme de culot métallique.

IRIDIUM ET OSMIUM.

L'iridium a été découvert par Tennant, en 1803; mais avant qu'il eût communiqué les résultats de ses expériences, il avait paru dans les *Annales de chimie* une

dissertation de Descotils sur le même sujet, qui devint ensuite l'objet de recherches plus étendues de la part de Vauquelin et Fourcroy.

Lorsqu'on dissout à une douce chaleur le platine brut dans l'eau régale étendue, il reste une poudre noire brillante, en petites écailles, que les chimistes considéraient comme du graphite. Tennant, ayant examiné cette poudre, montra qu'elle était formée par deux métaux inconnus jusqu'alors. Il appela l'un de ces métaux *iridium,* à cause de la variété des couleurs qu'il communique à ses dissolutions, et l'autre *osmium,* (de *ὀσμή, odeur*) parce qu'il exhale, lorsqu'on l'obtient, une odeur particulière.

Wollaston reconnut, dans la mine de platine, la présence de *l'osmiure d'iridium,* c'est-à-dire d'un composé de même nature que la poudre noire examinée par Tennant.

RUTHENIUM.

Le ruthénium, après avoir été entrevu par Osann, en 1828, ne fut réellement découvert qu'en 1846 par Claus. C'est à ce dernier chimiste qu'on doit toutes les données précises relatives à ce métal. Ses recherches ont été publiées dans les *Bulletins* de l'Académie de Saint-Pétersbourg.

Voici le procédé employé par Claus pour obtenir ce métal.

Les parties de la mine de platine dissoutes dans l'eau régale ne renferment pas de ruthénium ; on ne s'occupe donc pas de la liqueur résultant de l'attaque de la mine de platine par l'eau régale.

On calcine les résidus de la mine de platine ou l'osmiure d'iridium avec leur poids de potasse et le double d'azotate de potassium, dans un creuset d'argent qu'on dispose dans un creuset de Hesse sur une couche de magnésie. On maintient la température au rouge vif pendant une heure et demie, puis on vide la masse fondue dans une capsule de fer ; après qu'on a ainsi traité plusieurs portions, on reprend la masse fondue par de l'eau (14 litres d'eau pour 90 grammes de minerai) et on laisse reposer le tout, dans un flacon rempli et bien bouché, pendant quatre jours dans l'obscurité. On décante ensuite la solution orangée du dépôt noir. Ce dernier est formé surtout d'oxyde d'iridium, mais il renferme encore un peu de ruthénium qu'on peut retirer par un nouveau traitement semblable au premier

« La solution alcaline orangée renferme de l'osmite et du ruthénate de potassium, du peroxyde d'osmium, de l'azotite et de l'azotate de potassium. L'addition d'acide azotique en sépare du bioxyde d'osmium hydraté contenant 15 à 20 °/₀ d'oxyde de ruthénium. Ce dépôt, d'un noir velouté, est distillé, avec de l'eau régale, en prenant les précautions nécessaires pour condenser le peroxyde d'osmium. Le résidu de cette distillation est formé principalement de sesquichlorure et de tétrachlorure de ruthénium. On transforme ceux-ci en chlorures ammonicaux doubles en ajoutant du sel ammoniac à leur solution aqueuse bouillante, le chlororu-

thénite $Ru^2 Cl^{10} (Az H^4)^4$, se dépose, tandis que le chloruthénate, $Ru Cl^6 (Az H^4)^2$, reste dissous avec une coloration rouge foncé. Pour l'isoler, on ajoute beaucoup de sel ammoniac, on évapore à sec et on lave le résidu cristallin rouge à l'alcool faible qui dissout le sel ammoniac, mais non le chlorure double. Ce sel, purifié par plusieurs cristallisations, laisse du ruthénium spongieux pur par la calcination.

La liqueur d'où se sont séparés l'oxyde d'osmium et l'oxyde de ruthénium renferme encore du ruthénium ; on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'osmium à l'état d'acide osmique, on l'évapore à sec, on redissout le résidu et on en précipite le ruthénium par le sulfure ammonique, en ajoutant un peu d'acide libre.

Enfin, pour retirer le ruthénium du dépôt noir riche en iridium qui reste après l'attaque par le nitre et qui retient une petite quantité de potassium, on le distille avec de l'eau régale, on concentre la solution, on enlève le chloriridate de potassium, puis, par l'addition d'un peu de sel ammoniac, on sépare le reste de l'iridium à l'état de chloriridate d'ammonium. Les eaux mères additionnées de beaucoup de sel ammoniac, fournissent alors le chlororuthénate brun. »

M. Frémy, puis Deville et Debray ont indiqué ensuite de nouveaux modes de préparation de ce métal.

CHAPITRE XIII

Verrerie et céramique.

VERRE

On ne sait pas encore d'une façon positive si on doit l'origine du verre à la Phénicie ou à la Phrygie. On connaît le récit de Pline à ce sujet. « On raconte, dit-il, que des marchands phéniciens, ayant relâché sur le littoral du fleuve Bélus, préparaient, dispersés sur le rivage, leur repas, et que ne trouvant pas de pierres pour exhausser leurs marmites, ils employèrent à cet effet des pains de *natron* (carbonate de soude natif) de leur cargaison. Ce *nitre* (c'est-à-dire ce natron) ayant été soumis à l'action du feu avec le sable répandu sur le littoral du fleuve, ils virent couler des ruisseaux transparents d'une liqueur inconnue, et telle fut l'origine du verre. »

Cette opinion se trouve répétée, avec quelque variante, d'après Flavius Josephe, par Palissy dans son *Traité des eaux en fontaines*. « Aucuns disent que les enfants d'Israël ayant mis le feu en quelques bois, le feu fut si grand qu'il eschauffa le nitre avec le sable, jusques à le faire couler et distiller le long des montagnes, et que dès lors on chercha l'invention de faire artificiellement ce qui avait esté fait par accident pour faire les verres. »

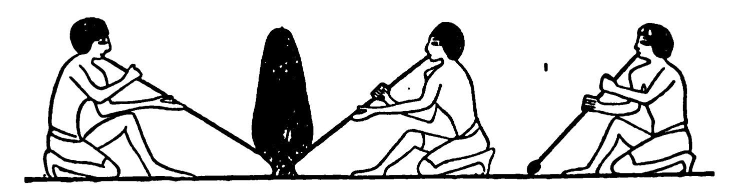


Fig. 72. Verriers Thébains.

Il faut remarquer, au sujet de cette légende, qu'il est difficile d'admettre que les Phéniciens ou les Juifs aient pu liquéfier, à l'air libre, des matières qui demandent, pour entrer en fusion dans des appareils perfectionnés, une chaleur de 1000 à 1500°.

Néri, dans sa préface à l'*Art de la verrerie*, adopte une version amplifiée; il

›pose qu'à l'endroit où s'arrêtèrent les marchands phéniciens, « il se trouva e grande quantité de l'herbe communément appelée *kali*, dont les cendres nnent la *Soude* et la *Rochette*; il s'en forma du verre; la violence du feu ayant i le sel et les cendres de la plante, avec du sable et des pierres propres à se rifier. »

Quoi qu'il en soit de l'origine du verre, cette substance était connue dès ntiquité la plus reculée; on voit, en effet, sur les tombes des Beni-Hassan, qu'on ppose remonter à 2000 ans au moins avant Jésus-Christ, des verriers thébains ıvaillant le verre à la *canne* (fig. 72 et 73).

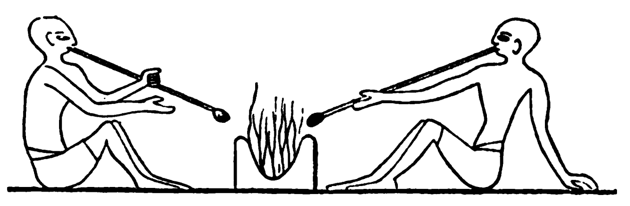


Fig. 73. — Verriers thébains.

Thèbes, Sidon, Tyr avaient des verreries renommées. Les Egyptiens furent s seuls importateurs du verre à Rome jusqu'au règne de Tibère, époque à laıelle cette industrie fut créée à Rome. Mais les verreries prirent dans cette ntrée un essort si rapide et si considérable, que lorsqu'un certain Icaurus ulut fêter son avènement aux fonctions d'édile, il put faire construire un ĕâtre à trois étages : le premier étage était en marbre, le deuxième en verre, troisième en bois doré.

La Gaule reçut de ses vainqueurs l'industrie verrière, et elle fit bientôt une ıcurrence redoutable aux verriers romains. Du IVe au VIe siècle, cette induse perdit beaucoup de son importance, mais elle se releva ensuite peu à peu, à partir du XIe siècle, nous possédons la liste des principaux verriers de ance.

Théodose avait déjà gratifié les verriers des exemptions et immunites attaées aux charges de l'empire, et vers la fin du XIIIe siècle, on voit certains rriers, se disant gentilshommes, demander et obtenir de Philippe-le-Bel des ivilèges analogues.

Une charte de 1448 (en Lorraine) accorde aux verriers les privilèges qui aprtenaient à *gens nobles, extraits de noble lignée*; mais vers la fin du XVIe siècle, ı vérifia les titres de noblesse, et tous ceux qui ne purent exhiber que des tiзs de concession domaniale furent considérés comme exposition irrégulière. ɜs verriers en appelèrent aux tribunaux : ceux-ci décidèrent que la profeson de verrier ne conférait aucun droit à la noblesse, mais qu'elle n'y déroɜait pas. Cette doctrine, confirmée par la lettre de Henri IV, fit règle pour ıvenir.

Un assez grand nombre de nobles fondèrent, au XVIIIe siècle, des verreries

plus ou moins importantes, et purent, malgré le préjugé de la noblesse sur le travail, continuer à porter orgueilleusement leur nom.

Les Vénitiens, qui pendant longtemps eurent une grande renommée comme verriers, prétendent que l'industrie verrière prit naissance presque à la même époque que la fondation de leur ville ; dès le XIIIe siècle, les actes de la République prouvent non seulement l'importance de leurs verreries, mais encore l'extrême l'importance qu'ils attachaient à cette industrie. Le grand Conseil, à cette époque, fit proclamer qu'il punirait de confiscation l'exportation hors de Venise, des matières premières composant le verre, des recettes pour le fabriquer, et même celle du verre cassé. En 1289, un second décret enjoint aux verriers d'avoir à s'établir dans la petite île de Murano, qui n'est séparée de la ville que par un espace de mer de peu d'étendue ; il devenait ainsi plus facile de les surveiller. En 1547, le Conseil se réserva le droit de veiller sur les verreries et prit les décisions suivantes : si un ouvrier transporte son art dans un pays étranger, au détriment de la République, il lui sera envoyé l'ordre de revenir ; s'il n'obéit pas, on mettra en prison les personnes qui lui appartiennent de plus près ; si, malgré l'emprisonnement de ses parents, il s'obstinait à vouloir demeurer à l'étranger, on chargera quelque émissaire de le tuer. En 1762, ces dispositions furent confirmées ; on y ajouta même quelques nouvelles rigueurs. Ces décisions barbares n'empêchèrent pas deux transfuges, Girolamo et Alvise Luna, de fonder en Toscane une verrerie sous la protection de Côme II.

Henri II, voulant soustraire la France à l'impôt qu'elle payait à l'Italie pour les importations considérables de vases de verre qu'elle recevait de Venise, créa à Saint-Germain-en-Laye une verrerie ; à cet effet, il attira en France un Italien nommé Thesco-Mutio, qui avait le secret de la fabrication vénitienne.

Mais la fabrique de Saint-Germain ne paraît pas avoir subsisté longtemps après la mort de Henri II ; le malheur des guerres civiles fut cause de sa ruine. En 1603, Henri IV établit de nouvelles fabriques à Paris et à Nevers, qui, selon de Thou, ne firent que languir. Sous Louis XIV, Colbert créa des manufactures de glaces, mais ne s'occupa pas de la verrerie de luxe, et les fabriques de vases de verre tombèrent dans une telle décadence, qu'en 1759, l'Académie des sciences proposa pour prix l'indication des moyens propres à relever cette industrie.

L'Allemagne et la Bohême, voulant également s'affranchir du tribut qu'elles payaient à la République vénitienne, se mirent, à la fin du XVIe siècle, à fabriquer chez elles.

La Belgique, vers la même époque, créa quelques établissements qui se développèrent peu à peu.

Suivant M. Labastre, l'art de la verrerie fut introduit en Angleterre par Cornélius de Launay, qui fut appelé à Londres par Elisabeth ; en 1567, Jean Quarré, originaire d'Anvers, accompagné d'ouvriers de son pays, vint y établir une seconde manufacture.

Les anciens fabriquaient-ils le verre de la même façon que nous ?

Pline donne de précieux renseignements sur la fabrication du verre. « Aujour-

'hui, dit-il, à l'embouchure du fleuve Vulturne, en Italie, sur la côte, dans un space de 6000 pas, entre Cumes et Liternum, on recueille un sable blanc très endre, et on le broie au mortier ou à la meule ; ensuite on y mêle 3 parties de itre (carbonate de soude), soit au poids, soit à la mesure ; le mélange étant en usion, on le fait passer dans d'autres fourneaux ; là, il se prend en une masse laquelle on donne le nom d'*ammonitre*. Cette masse est mise en fusion et elle lonne du verre pur et des pains de verre blanc. Cet art a passé même en Gaule et en Espagne, où l'on traite le sable de la même manière. »

Comme le fait remarquer M. Péligot, la recette donnée par Pline est erronée, quant aux proportions ; car en fondent 1 partie de sable avec 3 parties de soude, on obtient un produit *soluble dans l'eau*, qui n'est pas du verre.

« Néanmoins, ajoute M. Péligot, l'exclusion de l'élément calcaire, qui assure à la verrerie moderne son inaltérabilité relative, n'était pas absolue ; car le sable propre à fabriquer le verre contient souvent du carbonate de chaux, et, dans un autre passage, Pline parle de l'emploi de la chaux comme d'un progrès réalisé de son temps.

« Depuis, dit-il, tant l'esprit de l'homme est inventif, on ne se contenta pas « de mêler de la soude à la matière du verre, on y joignit aussi de la pierre « magnétique... Pareillement, on commença à y ajouter de petites pierres « luisantes de toutes les espèces, ensuite des coquilles et des sables fossiles. »

« Il ne paraît pas que cette indication ait été mise à profil par les verriers de son temps et même de temps beaucoup plus rapprochés de nous ; car presque aucune des recettes qui nous ont été transmises ne fait mention de la chaux, qui se rencontrait néanmoins dans le mélange vitrifiable d'une façon accidentelle, et pour ainsi dire inconsciente, apportée soit par le sable, soit par le fondant alcalin dont on faisait usage. Alphonse Barba, dans son *Traité de métallurgie*, recommande de mêler 2 parties de sable transparent ou de farine de pierres fondues au feu et 1 partie de soude. D'autres, selon lui, prennent 2 parties de cendres et 1 partie de sable ; Perez de Vegas indique les mêmes proportions. Au XVIe siècle, Agricola, dans son traité *De re metallica*, donne comme il suit la manière de faire le verre :

« Pour faire le mélange des matières fusibles pulvérisées, on observe de mettre 2 parties contre 1 de nitre, de sel fossile ou de sel tiré des plantes ; on y joint un peu d'aimant. On pense de nos jours, aussi bien qu'anciennement, qu'il a la propriété d'attirer la liqueur du verre de la même manière qu'il a celle d'attirer le fer, de le nettoyer et de le rendre blanc, de vert ou nébuleux qu'il était ; le feu consume ensuite l'aimant. »

« Dans les notes ajoutées au *Traité de l'art de la verrerie*, publié à Florence par Néri en 1612, Kunckel dit que « pour fabriquer le verre, il convient d'employer 200 livres de la pierre à fusil et 140 à 150 livres de sel..., on ajoute de la magnésie, ainsi nommée, dit-il, parce qu'elle ressemble par son poids et sa couleur à l'aimant, qui, en latin, s'appelle *magnes*. » On sait que l'oxyde de manganèse, que les verriers de tous les temps ont employé comme substance décolorante, est désigné par les anciens auteurs tantôt comme de la pierre aimant, tantôt sous le nom de *magnésie*. »

M. Péligot a analysé un certain nombre de verres anciens, dont la fabrication remonte probablement vers le IIe siècle ; il a trouvé qu'ils avaient la composition suivante :

Silice	66,7	66,0	67,4	70,9	69.4	69,4
Chaux.	5,8	7,2	2,7	7,9	6,4	7,1
Alumine, oxydes de fer et de manganèse . .	2,8	3,0	5,7	4,5	2,9	2,0
Soude et potasse	24,7	23,8	24,2	16,7	21,3	20,7
	100,0	100,0	100,0	100.0	100.0	100,0

« On voit, dit-il, que dans tous ces verres la proportion de chaux est minime : elle est la moitié ou le tiers de celle qu'on rencontre aujourd'hui dans les verres de récente fabrication.

« Il n'y a pas longtemps, d'ailleurs, que le rôle de la chaux dans la vitrification est apprécié à sa juste valeur. Ainsi, ce n'est qu'en l'année 1756 que Pierre Deslandes, directeur de St-Gobain, substituant le salin aux soudes brutes d'alicante, ajoutait de la chaux à la *composition* pour remplacer les matières terreuses que le lessivage avait écartées... »

Aussiles verres de fabrication ancienne s'altéraient-ils profondément sous l'influence de l'eau et des agents atmosphériques. « Et quant à ce que je t'ai dit, qu'aucunes pierres ne se consomment à l'humidité de l'air, je te dis à présent, non seulement les pierres, mais aussi le verre auquel il y a une grande quantité de sel ; et qu'ainsi ne soit, tu trouveras es temples de Poitou et de Bretagne un nombre infini de vitres, qui sont incisées par le dehors, par l'usage du temps ; et les vitriers disent que la Lune a ce fait ; mais ils me pardonneront : car c'est l'humidité des pluies qui a fait dissoudre quelque partie dudit verre » (Bernard Palissy).

Cristal.—« A quelle époque remonte la découverte du verre à base de plomb, du cristal ? dit M. Péligot. Cette question a donné lieu à de nombreuses controverses : elle a généralement reçu de la part des archéologues et même des chimistes une solution qui, à mon humble avis, n'est pas fondée. »

Les anciens introduisaient certainement du plomb dans un certain nombre de leurs compositions vitreuses. Les imitations de pierres précieuses qu'on faisait du temps de Pline et aussi au moyen-âge étaient fabriquées avec des matières riches en plomb.

Fougeroux de Bondaroy, membre de l'Académie royale des sciences, a publié dans les Mémoires de l'Académie pour l'année 1787, l'examen d'un verre désigné sous le nom de *miroir de Virgile*. « Entre les raretés et les richesses de différentes espèces qui font partie du trésor de St-Denys, en France, on conservait une substance transparente, de forme ovale, longue de 14 pouces dans son plus grand diamètre, de 12 pouces dans son petit, et épaisse d'un bon pouce, à laquelle on a laissé le nom vulgaire de *miroir de Virgile* : le poids total de ce morceau était d'environ 30 livres ; sans prétendre faire à ce verre une antiquité aussi reculée, l'on assure qu'il est depuis les premiers temps que ce trésor a été établi dans cette maison.......

« Le verre est homogène, d'un vert mêlé avec du jaune ; il est poli sur les deux surfaces ; mais les bords semblent n'avoir pas été usés et conserver l'empreinte du moule qui lui a donné la forme. Un pouce cube pèse 1660 grains ; le pouce cube du verre des volcans pèse 800 grains. »

Pour savoir quel est le métal qui entrait dans la composition de ce verre, de Bondaroy en réduisit une certaine quantité en poudre, mêla celle-ci avec du flux noir et fit fondre le mélange à un feu violent. Il obtint ainsi un culot de plomb malléable. Il estima que ce verre contenait moitié de son poids de *chaux* de plomb (oxyde de plomb). Il ajoute : « Je crois qu'il n'y a pas un siècle qu'on a commencé à se servir de chaux de plomb pour donner de la pesanteur aux cristaux : et certainement depuis ce temps, ce moyen est réservé comme secret dans les verreries. Les Anglais l'ont employé dans l'espèce de verre pesant qu'ils nomment *flint-glass*, qui, s'il était de bonne qualité, remplirait les désirs des astronomes et de tous ceux qui font usage des lunettes achromatiques ; et à Paris, pour les verres appelés *strass*, du nom de leur inventeur. Si ce verre, dit de Virgile, est ancien, s'il est factice, on connaissait donc, il y a longtemps, le moyen de faire du verre lourd en ajoutant de la chaux de plomb aux verres de sable ».

Mais, comme le fait remarquer M. Péligot, cette opinion serait parfaitement fondée si l'auteur, connaissant mieux la nature du cristal anglais, avait recherché et constaté dans le miroir de Virgile la présence de la potasse, car il ne suffit pas de mettre en évidence la présence du plomb dans un verre pour en conclure que c'est du cristal ; le cristal, en effet, est un silicate double de potasse et de plomb.

Les auteurs qui veulent que les anciens aient connu le cristal s'appuyent sur un passage du traité d'Eraclius (1) ayant pour titre *De coloribus et artibus Romanorum*, dans lequel on lit le passage suivant, traduit ainsi par M. Bontemps.

« *Du verre fait avec le plomb.* — Prenez du plomb neuf le plus pur ; mettez-le dans un vase de terre neuf, calcinez-le jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre et laissez-le refroidir. Prenez ensuite du sable et mêlez-le avec la poudre de plomb dans la proportion de deux de plomb pour un de sable, et mettez le mélange dans un creuset éprouvé que vous placerez dans le four et ferez fondre, comme nous l'avons indiqué précédemment, et vous brasserez souvent le verre jusqu'à ce qu'il soit bien fondu.

« Si vous voulez du verre vert prenez de la limaille de bronze, et ajoutez-la au plomb dans la proportion convenable... »

Mais ce produit n'est pas du cristal ; c'est un silicate simple de plomb. C'est probablement aussi de ce même verre, que parle Merret, médecin anglais, dans les notes ajoutées par lui à l'*Art de la verrerie* de Néré : « le verre de plomb n'est pas en usage dans nos verreries d'Angleterre à cause de sa trop grande fragilité ». Dans un autre passage, il dit : « Quercetanus assure avoir vu un anneau fait de verre de plomb, qui, trempé pendant une nuit dans du vin, lui donnait

(1) On ne connaît pas la date précise de cet écrit ; on suppose qu'il faut le placer entre le IIe et le Xe siècle.

une qualité purgative sans jamais perdre cette propriété ». Ce silicate simple de plomb devait, en effet, être non seulement très fragile, mais aussi très altérable.

Le cristal a été inventé, suivant M. Péligot, en Angleterre, dans la première moitié du XVIIIe siècle. « La révocation de l'édit de Nantes (1685) amena l'émigration d'un grand nombre d'ouvriers verriers qui vinrent s'établir en Angleterre et qui contribuèrent puissamment au développement de leur industrie dans ce pays. Dans la première moitié du XVIIIe siècle, les verres anglais étaient préférés aux verres de Bohême pour les usages de la table; une révolution des plus importantes venait, en effet, de s'opérer dans l'industrie verrière; le *cristal*, verre à base de plomb, que les anglais désignent sous le nom de *flint-glass*, venait d'être découvert chez eux et se substituait avec avantage aux verres ordinaires à base de chaux et d'alcali. Il est difficile d'établir d'une manière certaine la date exacte de cette substitution. Ce qui est certain c'est que, vers 1665, le verre à base de plomb n'était pas encore fabriqué en Angleterre » ainsi que cela résulte de la note de Merret rapportée ci-dessus.

Le bois étant devenu rare en Angleterre, on lui substitua la houile, en 1635, pour la fabrication du verre. Cette substitution fut, d'après M. Bontemps, l'origine de la découvert du cristal. « En employant le nouveau combustible, on dut bientôt s'apercevoir que le verre était plus coloré que celui qu'on avait précédemment fondu avec du bois; l'effet de cette coloration dut être attribué à la houille, et les verriers cherchèrent par tous les moyens possibles à combattre cette influence colorante : c'est ainsi qu'ils arrivèrent sans doute à soustraire la matière en fusion au contact de la fumée de la houille en couvrant le creuset d'un dôme qui lui donnait la forme d'une cornue à col court; mais en protégeant ainsi la matière en fusion, on s'aperçut aussitôt que cette matière ne subissait plus une température aussi élevée ; il fallait prolonger la fonte et augmenter la dose du *fondant*, l'alcali ; il en résultait une autre cause de coloration et un verre d'une moindre qualité. C'est ainsi qu'on fut amené à ajouter au lieu d'alcali, un fondant métallique, l'*oxyde de plomb*, qui fut employé en aussi grande quantité qu'on le pût, sans produire une coloration tirant au jaune : non seulement on obvia aux inconvénients de la houille et du pot couvert, mais il en résulta le verre le plus blanc, le plus parfait qu'on eût jamais obtenu, auquel le cristal de la Bohême le plus beau ne peut être comparé... Ce fut sans doute vers la fin du XVIIe siècle que ce résultat fut produit ; car, vers 1750, quand le célèbre Dollond faisait ses premières expériences sur l'achromatisme, le *flint-glass* à base de plomb semblait être d'un usage courant pour les services de table ».

Tout en acceptant comme ingénieuse et comme vraisemblable cette explication de la découverte du cristal, M. Péligot fait remarquer que le cristal anglais n'avait pas à beaucoup près, dans l'origine, la perfection et la blancheur que lui attribue M. Bontemps ; il ne les a acquises que progressivement. Voici, en effet, ce que disait, en 1760, Bosc d'Antic, dans son *Mémoire de la verrerie* qui a remporté le prix proposé par l'Académie royale des sciences : « Quelque florissantes que soient leurs verreries, les Anglais ne doivent pas se flatter, avec John

ary, qu'elles soient portées à la plus haute perfection. Leur cristal n'est pas une belle couleur ; il tire sur le jaune et sur le brun, pour peu que la couleur ouge de la manganèse domine. Il est si mal cuit qu'il ressue le sel, se crassit, se ouille promptement, est rempli de points et nébuleux ».

« Ce n'est que lentement, ajoute M. Péligot, et sous l'influence des perfectionnements apportés par la chimie à la purification de la potasse, au choix du able et surtout du minium, que les cristaux anglais et français sont arrivés à levenir supérieurs aux plus beaux verres de Bohême, dont la teinte est toujours un peu jaunâtre et qui n'ont pas d'ailleurs, à beaucoup près, à cause de leur faible densité, l'éclat du cristal.

Ce n'est qu'en 1784, qu'un four à cristal à pots couverts, d'après la méthode anglaise, fut établi à St-Cloud, près Paris, par Lambert ; quelques années plus tard, cette usine fut transportée à Montcenis, puit au Creuzot, sous le nom de *verrerie de la reine* : elle a cessé de travailler en 1827.

Vers la même époque, le cristal *fondu au bois et à pots découverts* était fabriqué dans la verrerie de St-Louis (Moselle). En 1787, de Beaufort, directeur de cette usine, présenta à l'Académie des sciences diverses pièces à l'imitation du *flint-glass* des Anglais. Macquer et de Bondaroy firent un rapport constatant la bonne qualité de ces produits. « On ne peut, disent-ils en terminant, qu'encourager M. de Beaufort à suivre et à augmenter un objet de fabrication qui probablement, procurera de l'avantage à notre commerce et pourra même devenir utile aux sciences ».

En 1800, M. d'Artigues fonda une cristallerie à Vonèche, près de Givet. Lors du traité de 1815, cet établissement se trouvant en dehors du territoire français, M. d'Artigues acheta à Baccarat la verrerie de Ste-Anne, où l'on n'avait fait jusqu'alors que du verre à vitre et de la gobeleterie ordinaire, et la transforma en une cristallerie, qui passa en 1823 entre les mains d'une puissante société. C'est là l'origine de la célèbre cristallerie de Baccarat, si célèbre aujourd'hui dans le monde entier.

Aventurine.—L'aventurine artificielle a été pendant fort longtemps un produit dû exclusivement à l'industrie vénitienne. « Beaucoup de tentatives, dit M. Péligot, ont été faites pour découvrir le tour de main sur lequel repose cette fabrication. Un habile chimiste, M. Eugène Hautefeuille, est arrivé, par des essais persévérants, à fabriquer ce verre en assez grande quantité ; il a publié dans le bulletin de la Société d'encouragement (octobre 1860) un mémoire dans lequel il indique *libéralement* les procédés qu'il a suivis ».

Voici la partie la plus importante du mémoire de ce savant chimiste :

« Plus heureux que mes prédécesseurs, dès 1841 je suis parvenu, non sans peine, à obtenir ce produit, et, comme on a pu s'en convaincre, sous un assez gros volume, par les échantillons qui ont été mis à l'Exposition universelle de 1855, et pour lesquels j'ai obtenu une mention honorable.

« Mes occupations ne me permettant plus de me livrer à cette fabrication, je viens remplir la promesse que je faisais à l'Académie des sciences dans sa séance du 2 mars 1846, et donner la théorie qui m'a servi à trouver le tour de main pour obtenir sûrement un verre aventuriné, et je serai heureux d'apprendre que, par ce que je vais dire, j'aurai aplani la route à un successeur.

« Ma théorie est que les cristaux triangulaires et hexagonaux qui se trouvent dans l'aventurine, et qui lui donnent la couleur, ne sont que du silicate de protoxyde de cuivre en suspension dans un verre alcalin non dévitrifiable, et non du cuivre métallique cristallisé, comme tous les auteurs précédemment cités se sont plu à le répéter. On peut, d'ailleurs, s'en convaincre par l'expérience suivante due à M. Levol. L'aventurine, finement pulvérisée et traitée par une dissolution bouillante de potasse caustique, s'y dissout entièrement ; mais, si on s'arrête au moment où le verre seul est dissous, on obtient une couleur violette verdissant à l'air ; et si, après avoir recueilli les cristaux, on les traite par un sel mercuriel, ils doivent, si c'est du cuivre, devenir blancs en s'amalgamant avec le mercure précipité, et, comme ils ne changent pas de couleur, on doit en déduire qu'ils ne sont pas du cuivre métallique, mais bien du silicate de protoxyde de cuivre.

« En outre, un verre si chargé de cuivre métallique devrait donner, par sa fusion seule, un bouton de cuivre plus ou moins gros, ce qui n'a jamais lieu.

« Pour vérifier l'exactitude de cette théorie, j'ai fondu dans un creuset le mélange suivant :

Glace Saint-Gobain	2000
Nitrate de potasse	200
Battitures de cuivre	125
Peroxyde de fer	60

« Le résultat fut un verre coloré par du bioxyde de cuivre, par conséquent transparent et de couleur verte, et, pour me conformer à la légende, qui dit que ce corps était le résultat d'un métal tombé fortuitement dans le creuset, j'ai ajouté la quantité de fer métallique en limaille (38 grammes) nécessaire pour ramener, dans ce verre en fusion, le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde rouge et non transparent ; puis, laissant refroidir très lentement, j'ai obtenu du premier coup un verre aventuriné partout, de la couleur rose exigée par le commerce, et dont l'analyse a donné :

			L'aventurine de Venise analysée par M. Levol.
Silice	0,616	. . . .	0,605
Alumine	0,023	. . . .	0,022
Protoxyde de fer . . .	0,042	. . . .	0,037
Chaux	0,059	. . . .	0.068
Protoxyde de cuivre .	0,050	. . . .	0,048
Alcalis	0,210	. . . .	0,220
		Acide sulfurique .	Traces.
	1,000		1,000

« Sa densité était égale à 2,615. Ce verre est facile à pulvériser ; sa poussière est d'un blanc sale dans laquelle on ne distingue plus de paillettes, *si ce n'est la mouillant ;* ces paillettes sont jaunes et brillantes ; *le nitrate de mercure ne blanchit aucunement.*

« La poudre d'aventurine mise en vase clos, en contact avec l'ammoniaque li- ide, donne une liqueur *incolore bleuissant au contact de l'air.*

« L'acide nitrique faible n'*attaque point les paillettes.*

« On voit que ces chiffres sont à peu près identiques, et bien différents de ceux onnés par l'analyse calculée du produit obtenu par la recette indiquée par MM. emy et Clemendot, et qui sont :

Silice.	52
Alumine.	1
Protoxyde de fer	20
Chaux	6
Protoxyde de cuivre . . .	10
Potasse	7
Soude.	4
	100

« Aussi, quand on cherche à vérifier cette recette, on obtient une masse noire dévitrifiée en partie.

« Le corps que l'on jette dans le creuset peut être du fer, du charbon, de la pyrite de fer, du cuivre métallique, de l'étain, du zinc, du cobalt et du manganèse métallique, pourvu qu'il ramène le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde ; on aura toujours de l'aventurine par un refroidissement lent.

Ainsi donc, pour obtenir de l'aventurine, on fondra l'un des mélanges suivants :

Glace de St-Gobain . .	2000	Sable	1500	Verre	1200
Nitre.	200	Craie.	357	Sable.	600
Battitures de cuivre. .	125	Carbon. de soude sec.	801	Carbonate de soude .	650
Peroxyde de fer. . . .	60	Carbonate de potasse.	143	Nitre.	200
		Nitre.	200	Battitures	125
		Battitures de cuivre .	125		

« Quand le verre sera bien liquide, on ajoutera 38 grammes de fer ou de fonte en tournure fine, par portions de 12 grammes à la fois, enveloppées dans du papier ; on les y incorporera en maclant le verre au moyen d'une tige de fer rougie, et, quand tout y sera, on verra le verre être devenu rouge sang et opaque, et, de liquide, être devenu pâteux et bulleux ; alors, arrêtant le tirage du fourneau, fermant le cendrier, couvrant de cendre le creuset recouvert de son couvercle, et laissant refroidir très lentement. le lendemain, en cassant le creuset, on trouvera la masse aventurinée.

« Ci-joint quelques exemples d'expériences faites pour vérifier les analyses données précédemment :

1° Pour refaire de l'aventurine d'après l'analyse de M. Wöhler,

J'ai fondu en grand :

Talc.	18 k.
Os calcinés	5
Craie	9,7
Battitures de cuivre.	4,5
Battitures de fer	5,3
Fer	0,5
Carbonate de potasse à 53 pour 100. . .	3.9
Carbonate de soude à 53 pour 100 . . .	15,0
Sable	54,0
	115,9

« La fonte a duré trente-quatre heures ; le résultat, après refroidissement, fut un verre très brun, à cassure rayonnée, aventuriné, très fin, et commençant à se dévitrifier par place.

« 2° Pour refaire de l'aventurine d'après l'analyse de M. Peligot, j'ai fondu :

Sable	1350	
Chaux.	178	= Craie . 319
Fer.	49	
Étain	50	
Battitures de cuivre	97	
Plomb.	20	
Nitre	241	
Carbonate de soude sec	417	

« Cet essai ne monte pas après refroidissement ; masse rouge sang, trace d'aventurine.

« 3° Moyenne d'après l'analyse de M. Peligot et la mienne, j'ai fondu :

Verre	1200
Sable.	600
Carbonate de soude sec.	650
Battitures de fer	108
Battitures de cuivre	108
Et les 2 kilog. de matière précédemment obtenus . . .	2000

« Le résultat, toujours après refroidissement, fut un verre bien cristallisé d'une belle cassure.

« J'en conclus qu'il ne faut pas s'éloigner des nombres suivants, que j'ai toujours obtenus par les nombreuses analyses que j'ai faites de l'aventurine du commerce, et qui sont :

Silice	60,39
Alumine	3,71
Protoxyde de fer	2,50
Protoxyde d'étain	2,48
Chaux	8,61
Magnésie	0,08
Oxyde de plomb	0,69
Protoxyde de cuivre	4,05
Potasse	5,70
Soude	11,31
Oxyde de manganèse	0,21
Acide phosphorique ou borique	traces.

« Je ferai remarquer que ce n'est que récemment que l'on trouve de l'étain et du plomb dans l'aventurine du commerce, qui est d'une couleur plus tendre que l'ancienne, qui était d'une couleur plus foncée, et surtout de la plus ancienne, qui était presque transparente et de couleur verte. L'analyse de cette aventurine brune a donné :

	Levol.	Hautefeuille.
Silice	60,50	60,66
Chaux	6,25	8,63
Protoxyde de cuivre	4,86	3,89
Protoxyde de fer	4,10	4,90
Alumine	2,25	
Alcalis	22,04	21,92
	100,00	100,00

Suivent diverses densités d'aventurine.

Venise verte ancienne	2,70
— brune ancienne	2,63
— rouge nouvelle	2,69
— rouge cristaux fins	2,61
— rouge cristaux très fins	2,76
— veine non cristallisée	2,71

« Pour éviter les recherches à ceux qui voudront suivre ces indications, je joins ici l'analyse des divers produits dont on peut se servir :

	1° Glace de Saint-Gobain.	2° Verre blanc.
Silice	735	700
Chaux	60	83
Potasse		106
Soude	170	58
Magnésie		7
Alumine	25	17
Fer, Manganèse	10	7
Oxyde de plomb		1
	1,000	0,979

3° Os calcinés.

Acide phosphorique	400
Chaux	490
Acide carbonique	110
	1,000

4° Talc.

Silice	0,594
Alumine	0,016
Chaux	0,011
Magnésie	0,250
Alcali	0,063
Eau	0,063
	0,997

« Tout ce que je viens de dire paraît bien simple ; on obtient, en effet, à chaque fois, du verre cristallisé ; néanmoins le produit commercial est difficile à obtenir, par suite de l'irrégularité qui se fait dans la masse, qui est tantôt trop veinée, tantôt cristallisée trop finement, ce qui diminue sa valeur.

Vitres. — Pendant fort longtemps, c'est-à-dire jusqu'au siècle dernier, on a mis en doute l'existence des vitres chez les anciens ; mais il est établi aujourd'hui que l'usage des vitres était connu, sinon des Grecs, au moins des Romains. Car dans des fouilles faites à Pompéi on a découvert des vitres attenant encore à leurs châssis en bronze. « On a trouvé en 1772, à Pompéi, dit Quatremère de Quincy, une fenêtre avec un beau vitrage de près de trois palmes ; les vitres avaient une palme en carré. » Mazois, dans son ouvrage sur les *Ruines de Pompéi*, nous apprend que les vitres posées dans les rainures des châssis mesuraient 50 centimètres de largeur sur 72 centimètres de hauteur, et que leur épaisseur était de 5 à 6 millimètres.

M. Claudet a analysé ce verre et a reconnu qu'il avait pour composition :

Silice	69.48
Chaux	7.24
Soude	17.31
Alumine	3.55
Oxyde de fer	1.15
Oxyde de manganèse	0.39
Oxyde de cuivre	Traces
	99.07

« La nature du verre pompéien, remarque M. Péligot, est la même que celle de certains produits similaires de fabrication moderne : produits d'assez médiocre qualité, il est vrai ; car, trop riches en soude, ils ne contiennent pas assez de chaux. »

Le bon verre à vitre actuel doit avoir la composition suivante, d'après M. Péligot.

Silice	69.06
Chaux	13.04
Soude	15.20
Alumine	1.80
	100.00

M. Bontemps, qui a examiné un fragment des vitres trouvés à Pompéi, a reconnu d'après la forme des bulles contenues dans ce verre et aussi d'après l'inégalité de son épaisseur, que ces vitres n'avaient pas été obtenues par le procédé du soufflage, mais qu'elles avaient été coulées dans un cadre métalliques.

« Le verre est bien fondu, dit M. Bontemps, exempt de nœuds et autres défauts. Il y des parties qui sont exemptes de bulles; il s'en trouve en grande quantité dans d'autres portions; mais elles ne sont pas toutes inhérentes à la fusion. L'épaisseur du verre est inégale; elle est de plus de 5 millimètres par places, tandis que dans d'autres elle est à peine de 3. Ce signe seul n'indiquerait pas que ces vitres n'ont pas été soufflées. L'une des surfaces porte l'empreinte de l'aire sur laquelle le verre a reposé étant chaud; ce pourrait être la marque de la pierre réfractaire sur laquelle on aurait développé le *cylindre* ou *manchon*; mais l'autre surface n'est pas semblable à celle qui proviendrait d'un soufflage. Puis il y a d'autres signes encore plus certains que ce verre n'a pas été soufflé : les bulles ne sont ni celles d'un cylindre ni celles d'une boule développée en plateau.

« On voit évidemment que chaque vitre a été l'objet d'un coulage; que ce coulage, dans certaines parties, n'a pas atteint tout à fait la règle qui devait le borner; que, dans d'autres, au contraire, l'ouvrier étant arrivé en coulant près de la limite, a rétrogradé en repliant le verre sur lui-même, et qu'il y a eu ainsi interposition d'air et formation d'une couche de bulles.... »

L'usage des vitres existait donc sous les Romains.

Mais pendant bien longtemps ensuite, cet usage fut perdu. Au IIIe siècle de notre ère, on commença à employer le verre pour garnir les fenêtre des églises.

Lactance disait vers la fin du IIIe siècle que « notre âme voit et distingue les objets par les yeux du corps comme par des fenêtres garnies de verre. » Les vitres dont parle Lactance n'étaient que de petites pièces rondes, peu transparentes, qu'on désignait sous le nom de *cives*, et qui furent en usage jusqu'au VIIe siècle.

L'emploi des vitres pour les habitations particulières ne remonte qu'au XIVe siècle ; ces vitres étaient formées par de petits morceaux de verre enchassés dans des bandes de plomb, et encore était-ce chose tellement rare que les fenêtres des palais mêmes n'en étaient pas toutes garnies.

M. Sauzay (*La Verrerie*) rapporte, à ce propos, les deux citations suivantes : Dans le compte de Jean Avin receveur général de l'Auvergne, on lit :

« Pour la venue de Mme la duchesse de Berry (1413). pour aller à Montpen-

sier, faire faire certains chassitz aux fenaistrages dudit chastel, pour les ansire (clore) de toiles cirées par défaut de verrerie. »

A la cour si brillante et si luxueuse des ducs de Bourgogne, on commanda en 1467 pour le palais « vingt pièces de bois à faire châssis de voirrières de papier, servant aux fenestres des chambres. »

En Angleterre la fabrication du verre à vitre ne remonte qu'au VIIe siècle.

« Les Anglais, dit Le Vieil, vers la fin du VIIe siècle ne savaient pas encore ce que c'était que verrerie ni vitrerie, jusqu'à ce que Saint-Vilfrid eût fait venir de France des vitres et des vitriers pour fermer les fenêtres de la cathédrale d'York, que Saint-Paulin avait fait bâtir. » (*Art de la peinture sur verre et de la vitrerie*, publiée en 1774, dans le *Dictionnaire des arts et métiers de l'Académie des sciences*). D'après le même auteur, Saint-Benoist Biscop, étant passé en France cinq ans après Saint-Vilfrid, en emmena des maçons, pour construire l'église et les bâtiments de son monastère de Viremouth, et que peu de temps après il en tira des verriers et des vitriers, qui y firent les premières vitres qu'on ait vues en Grande-Bretagne, et en garnit les fenêtres de l'église et du monastère. D'après Le Vieil, ce fut donc des Français que les Anglais apprirent l'art de la vitrerie. D'Angleterre, cet art fut importé en Allemagne par les évêques anglais Villebrod, Ouinfrid et Villehade.

Mais les vitres restèrent rares et précieuses dans cette contrée, pendant encore très longtemps. On trouve dans le règlement de 1567, fait par l'intendant du duc de Northumberland : « Et, parce que dans les grands vents, les vitres de ce château et des autres châteaux de Monseigneur se détériorent et se perdent, il serait bon que toutes les vitres de chaque fenêtre fussent démontées et mises en sûreté lorsque sa Seigneurerie part ; et si, à quelque moment, sa Seigneurerie et d'autres séjournent à aucuns desdits endroits, on pourrait les remettre, sans qu'il en coûtât beaucoup, tandis qu'à présent le dégât serait très coûteux et demanderait de grandes réparations » (cité par M. Péligot).

En 1661, on ne voyait de vitres en Écosse, qu'aux chambres principales des habitations du roi.

Les vitres d'un seul morceau ne furent employées que sous le règne de Louis XVI.

Ces vitres, encastrées dans le bois, étaient de petites dimensions ; il en fallait vingt-quatre au moins pour le vitrage d'une fenêtre.

« Il est impossible, dit M. Péligot, de fixer d'une manière bien précice l'époque à laquelle l'usage des vitres blanches se répandit parmi nous : il paraît que cet usage n'était pas fréquent, même pour les églises, dans les premières années du XIVe siècle. Berneton de Périn, dans sa dissertation insérée dans le *Journal de Trévoux*, avance qu'avant le XIIe siècle, cet emploi existait en France ; mais c'est une simple conjecture. Les premières fabriques de verre à vitre ne datent que du XIVe siècle, sous Philippe VI et le roi Jean.

A la vérité il s'en établit neuf en moins d'un demi-siècle. « Mais on ne doit « pas s'imaginer, dit encore Le Vieil, que l'usage des vitres blanches fût déjà « assez accrédité pour en être la seule cause ; car, quoiqu'il paraisse qu'on y « fabriquait que du verre en plats, il est certain que tous les plats de verre qu'on

« y *ouvrait* n'étaient pas des vitres blanches. Les vitriers, dans les démolitions « qu'ils font journellement des vitres peintes de ce temps là, trouvent des boulins de verres de couleur, qui avaient été ouverts en plat.

« Le Viel attribue à Philippe de Caqueray, écuyer, seigneur de S[t]-Immes, la création, en 1330, de la première *grosse verrerie*; mais M. A. Millet, dans son *Histoire d'un four à verre de l'ancienne Normandie*, a montré qu'en 1302 cette fabrication existait déjà dans cette province à Bézu-la-Forêt. »

Mais l'usage général des vitres est moderne ; ainsi, à la fin du XVIII[e] siècle, il existait encore, sous le nom de *chassissiers*, une corporation qui avait pour profession de garnir les fenêtres de carreaux en papier huilé. Ce métier est décrit avec l'art du vitrier dans le volume de l'*Encyclopédie méthodique* publiée en 1791. A cette époque, les carreaux de papier étaient cependant fort rares à Paris, les peintres et les graveurs seuls en faisaient usage ; mais à Lyon ils étaient encore très employés, surtout dans les fabriques d'étoffe de soie.

Glaces. — Les miroirs dont se servaient surtout les anciens étaient en bronze, en argent et en airain blanc de Corinthe. Comme ce dernier alliage, qu'on fabriquait aussi à Brindes en Italie, se ternit rapidement, on attachait à sa monture une éponge et de la pierre ponce pour le nettoyer et le polir. Au temps des Empereurs, les miroirs d'argent étaient devenus si communs, au dire des historiens anciens, que les servantes même en avaient sur leur toilette.

Cependant les miroirs en verre n'étaient pas complètement inconnus. « Autrefois, dit Pline, Sidon était célèbre par ses verreries ; on y avait même inventé les miroirs de verre. » L'assertion du naturaliste latin fut mise en doute pendant longtemps ; mais diverses découvertes sont venues confirmer sa véracité. Ainsi, il existe au musée de Turin deux miroirs antiques en verre trouvés dans les tombes de Sakkara, près de Memphis ; ils sont encastrés à l'aide d'un cercle en bois dans de petites figurines qui leur servent de support.

Mais l'usage des miroirs en verre ne devint d'un usage général que lorsqu'on eut perfectionné les procédés de polissage et d'étamage. Jusqu'au XVI[e] siècle, il est presque toujours fait mention des miroirs en argent, bien qu'on en fabriquât aussi en verre.

Suivant Lazari, ce ne fut qu'au XIV[e] siècle que les Vénitiens remplacèrent les miroirs en métal poli par des mirois en verre, au revers desquels ils plaçaient une feuille métallique. On attribue cette invention à Vincenzo Roder. « Mais, dit M. Sauzay, soit que la routine la repoussât, soit que le résultat obtenu n'eût pas immédiatement atteint le but qu'on espérait, on l'abandonna, et les miroirs en métal redevinrent à la mode jusqu'au moment où deux Murahéziens, Andrea et Domenico d'Anzolo dal Gallo, qui connaissaient ou qui peut-être avaient découvert de leur côté le mode de travail employé en Allemagne et en Flandre, adressèrent (1503) au conseil des Dix une supplique dans laquelle ils lui exposaient « que, possédant le secret de faire de bons et parfaits miroirs « de verre cristallin, chose précieuse et singulière, et inconnue du monde entier, « si l'on excepte une verrerie d'Allemagne qui, associée à une maison flamande, « exerçait le monopole de cette fabrication et écoulait ses produits du levant au « couchant à des prix excessifs, et désirant mettre Murano à même d'établir une

« concurrence qui ne pouvait qu'être profitable à la république, ils demandaient « qu'on voulût bien leur donner un privilège exclusif dans tout le territoire de la « République pendant vingt-cinq ans » (*La verrerie*).

Ce privilège fut accordé. Après les vingt-cinq ans révolus, comme l'entreprise avait dépassé toutes les espérances qu'on avait pu concevoir, un grand nombre de verriers s'empressèrent de fabriquer des miroirs, si bien que les miroitiers devinrent si nombreux qu'en 1564 la République fut obligée de les séparer des autres verriers, et d'établir pour eux une confrérie particulière.

Les miroirs fabriqués à Venise étaient soufflés en cylindre, comme le verre à vitre, étendus, dégrossis, polis et étamés ; c'est pourquoi les miroirs des XV[e] et XVI[e] siècle sont toujours d'une petite dimension.

Les glaces de Venise ont joui pendant longtemps d'une réputation méritée, mais celles de France étaient aussi estimées. La reine Elisabeth fit venir en Angleterre des verriers normands « pour fabriquer des glaces à la mode de France. » En effet, au XVI[e] siècle, l'industrie des glaces et des miroirs était assez développée dans notre pays ; mais elle était surtout florissante en Lorraine. « Volleyr de Sérouville, secrétaire ordinaire du duc de Lorraine, dit M. Péligot dans son *Traité du verre*, nous a transmis à cet égard des détails curieux dans sa « Chronique abrégée par petits vers huytains des Empereurs, Roys et ducs Daustrasie », suivie du Traicté des singularitez du parc d'honneur (1530).

Le passage suivant est extrait du chapitre ayant pour titre : « *Forges à faire mirouer, voirres fins et communs ; avec les voirreries de gros voirres.* »

« .... Au lieu de Pontamousson quinzième jour de juing ou environ le maître fait présent au prince et modérateur dudit parc dung crucifix mis sur une « grande croix de voirre en grosseur de la cuisse dung homme accoustré si ri- « chement de couleur que l'on estait aveuglé de la beaulté et lueur... Joingt « sensiblement que à Raon au pays des Vosges et à St-Quirin l'on faict les mi- « rouers qui se transportent par toute la chrestienté ; ce que l'on racompte avoir « été fait au lieu de Bainville susnommé — aux mirouers — assis sur la rive « de Mezelle entre Charmes et Bayon. »

« ... Et se forgent les voirres en la fournaise ardente par une merveilleuse « artifice avec ung fer attaché au bout d'un baston percé par le moyeu duquel « il tire la matte embrassée laquelle à force de souffler et rouller sur une plan- « che vient à l'arrondir et enfler tant et si longuement qu'elle a prins la forme « et grosseur des mirouers grands, moyens et petits, comme bon semble au dit « maistre ouvrier ; puis après il applique le plomb par grande subtilité pour « donner le lustre et réverbération des choses, lesquelles sont opposées et mises « au devant desdits mirouers qui, depuis avoir été disjoints et séparez dudit « canale de fer, sont mis en pièces pour en répartir à tous ceux qui en veulent « avoir. »

Avant l'emploi de l'amalgame d'étain pour étamer les glaces, on recouvrait le verre, comme on vient de le voir, d'une mince couche de plomb.

Venise conserva pendant fort longtemps le monopole de la fabrication des

laces ; celles-ci étaient bisautées et d'une assez grande dimension ; en outre, lles étaient remarquables par leur blancheur et la pureté du verre.

Colbert, en 1664, demanda à François de Bonzi, évêque de Béziers, alors ambassadeur à Venise, d'emprunter à la République deux industries importantes : es *miroirs et les points de Venise.*

Nous avons dit déjà combien étaient durs les règlements industriels de Venise : aussi la commission donné par Colbert à François de Bonzi n'était-elle pas commode à remplir. L'ambassadeur commença à répondre au ministre que pour lui envoyer des ouvriers, il courrait risque d'être jeté dans la mer ; il ajoutait que Venise vendait à la France des miroirs pour 100.000 écus au moins par an, et des dentelles pour trois ou quatre fois autant.

Cependant une vingtaine d'ouvriers vénitiens arrivèrent à Paris, au mois d'août 1665. « La compagnie des glaces fut immédiatement fondée par les soins de Colbert, et Nicolas du Noyer, receveur général des tailles d'Orléans, reçut, au mois d'octobre de la même année, les lettres-patentes qui lui accordaient, pour vingt ans, le privilège exclusif d'établir une *manufacture de glaces de miroir par des ouvriers de Venise.* Par ces lettres, le roi accordait, selon d'anciens usages, « que toutes les personnes nobles qui pourraient s'associer dans cette manufacture le feraient sans déroger à leur noblesse, avec exemption de tailles, logements de gens de guerre, etc., à tous ceux qui pourraient y travailler, même à leurs commis, serviteurs et domestiques. » (Péligot).

Cette manufacture de glaces fut fondée à Paris, dans le faubourg St-Antoine, sur l'emplacement occupé aujourd'hui par la caserne de Reuilly.

« Son installation, dit M. Péligot, avait été fort coûteuse, et, au bout d'un an, les résultats qu'elle donnait étant fort médiocres, elle entra en rapport avec un gentilhomme verrier de Normandie, Richard Lucas, sieur de Nehou, lequel avait été signalé à Colbert par M. de Chamillard. Le sieur de Nehou dirigeait, à Tour-la-Ville, près Cherbourg, une verrerie établie en 1653 ; il avait fourni en 1656, les verres blancs du Val-de-Grâce, et il était arrivé, en profitant des indications fournies par des ouvriers de Strasbourg, qui avaient dérobé par ruse aux ouvriers de Venise leurs procédés de soufflage, à faire avec succès des glaces de miroir. »

Quelques années plus tard, en 1673, les glaces françaises étaient plus parfaites que celles de Venises ; dès l'année précédente un arrêt du Parlement prohibait expressément l'entrée des glaces venant de l'étranger.

Après la mort de Richard de Nehou, Louvois accorda à Pierre de Bagneux, son successeur, un nouveau privilège de trente ans, à partir du 1er janvier 1684 ; mais ce privilège était moins exclusif que les précédents, car, en même temps, Louvois accordait aux intéressés de la verrerie de Ponthieu, en Normandie, la faculté d'envoyer à Paris du *verre brut propre à faire des glaces,* pour y être douci et poli par les pensionnaires de l'Hôtel des Invalides, qui venait d'être fondé, et un autre privilège à une verrerie des environs de Montmirail, lequel fut racheté en 1704 par la Cie de St-Gobain.

On ne sait pas au juste quel est l'inventeur du procédé de coulage pour les glaces. Les uns attribuent cette invention à Abraham Thévart, d'autres à Louis Lucas de Nehou, neveu de Richard Lucas de Nehou.

Par lettres-patentes du 14 décembre 1688, Abraham Thévart, se disant l'inventeur d'un secret permettant de fabriquer des glaces d'une grandeur extraordinaire, obtint le privilège de fabrication des grandes glaces au-dessus de 60 pouces sur 40, tandis que Pierre de Bagneux continuerait à fabriquer les petites places au-dessous de ces dimensions.

« Thévart, dit M. Cochin, qui se dit ici l'inventeur d'un nouveau procédé, paraît n'avoir été que le prête-nom d'associés qui voulaient faire concurrence à la Cie de Bagneux. Son nom figure uniquement dans les actes de procédure. Il s'attribue un mérite qu'il est juste de restituer à Lucas de Nehou ; et s'il en fallait une preuve, il la fournit lui-même en appelant Louis Lucas de Nehou, qui quitta la Cie de Bagneux et parvint à fabriquer, par le procédé de coulage, des glaces si grandes et si belles que le roi voulut les voir.

Les quatre premières glaces coulées furent présentées à Louis XIV, en 1691.

« L'habile verrier persuada aux associés de chercher hors Paris quelque lieu où les choses fussent moins chères, et ils achetèrent du domaine royal l'ancien château de St-Gobain, près la Fère, tout en ruines, assez bien disposé néanmoins à cause de la proximité des bois et de la rivière d'Oise descendant à Paris ; ils y élevèrent plusieurs bâtiments, tant pour la fabrication que pour le logement des gentilshommes, commis et ouvriers. De nouvelles lettres patentes de février 1693 renouvellent à Abraham Thévart le droit de prendre en tous lieux du royaume les matières nécessaires à sa fabrication, l'exemption de tous droits pour le transport de ses produits, de tous impôts pour son personnel, et la faveur de mettre aux portes de l'établissement un portier à la livrée royale, les armes de France et le titre de *Manufacture royale de grandes glaces.* » (*La manufacture de glaces de St-Gobain de 1665 à 1865*).

L'inscription gravée sur marbre placée à la porte de la chapelle de St-Gobain par le conseil d'administration de cette compagnie semble consacrer les droits de Louis Lucas de Nehou, qui *inventa, en 1691, la méthode de couler les glaces et installa la manufacture, en 1695, dans le château de St-Gobain, où il est mort, en 1728*. C'est d'après des recherches faites dans les archives de St-Gobain et les traditions conservées chez quelques anciens ouvriers de cette usine, que Louis Lucas de Nehou devrait être considéré comme le véritable inventeur du coulage des glaces.

« Malgré ces témoignages, dit M. Péligot, il reste encore quelque doute sur le nom du véritable inventeur du procédé de coulage des glaces. Les documents qui attribuaient cette découverte à Abraham Thévart venaient aussi des archives de l'administration de St-Gobain. Ainsi que le fait remarquer M. Bontemps, le plus important est le privilège du roi en date du 14 décembre 1688. »

Le privilège du roi en faveur d'Abraham Thévart dit : « Louis, par la grâce de Dieu, etc. Notre cher et amé Abraham Thévart nous a représenté que, depuis plusieurs années, il se serait appliqué à rechercher les secrets et moyens de faire des glaces d'une beauté et grandeur extraordinaires...et qu'après plusieurs épreuves, il en aurait enfin découvert le secret, de sorte que, par le moyen des machines qu'il a inventées, il pourrait fabriquer des glaces de 60 à 80 pouces de hauteur et au-dessus, sur 35 à 40 et plus de largeur.... A ces causes.... avons

accordé et octroyé, et par ces présentes, signées de notre main, accordons et octroyons audit sieur Thévart, ses héritiers et ayants cause, de fabriquer où bon leur semblera des glaces de 60 pouces de haut sur 40 pouces de large et de toutes autres hauteurs et largeurs au-dessus, sans qu'il puisse en faire au-dessous desdits volumes ni employer en œuvre, vendre, ni débiter, sous prétexte de rupture, des petites glaces.... Donné à Versailles, le 14[e] jour de décembre, l'an de grâce 1688, et de notre règne le quarante-sixième.

« Signé : Louis. »

« Il nous paraît donc évident, dit M. Bontemps, qu'on doit s'en tenir à l'édit de Louis XIV de 1688, dans lequel Abraham Thévart est seul énoncé *comme ayant recherché pendant plusieurs années et découvert le secret du coulage et inventé les machines pour l'exécuter.* »

« Quel que soit d'ailleurs, ajoute M. Péligot, le nom de l'inventeur de ce procédé, nul ne peut contester l'origine toute française de cette grande découverte qui, transformant un objet de luxe en un produit de consommation générale, donne à un mélange de sable, d'alcali et de pierre calcaire une valeur qui dépasse annuellement 60 millions de francs. »

Terminons en rapportant ici ce que dit M. Cochin du coulage des glaces à S[t]-Gobain.

« Le premier progrès, ce fut l'invention du coulage; je ne crois pas qu'il existe, dans l'ensemble merveilleux de tous les procédés industriels, une opération plus étonnante, un mélange de force, d'adresse, de courage et de rapidité, plus surprenant.

« Quand on entre pour la première fois la nuit dans une des vastes halles de S[t]-Gobain, les fours sont fermés, et le bruit sourd d'un feu violent, mais captif, interrompt seul le silence. De temps en temps, un verrier ouvre le *pigeonnier* du four pour regarder dans la fournaise l'état du mélange ; de longues flammes bleuâtres éclairent alors les murailles des *carcaises*, les charpentes noircies, les lourdes tables à laminer, et les matelas sur lesquels des ouvriers demi-nus dorment tranquillement.

« Tout-à-coup l'heure sonne, on bat la générale sur les dalles de fonte qui entourent le four, le sifflet du chef de halle se fait entendre, et trente hommes vigoureux se lèvent. La manœuvre commence avec l'activité et la précision d'une manœuvre d'artillerie. Les fourneaux sont ouverts, les vases incandescents sont saisis, tirés, élevés en l'air, à l'aide de moyens mécaniques ; ils marchent, comme un globe de feu suspendu, le long de la charpente, s'arrêtent et descendent au-dessus de la vaste table de fonte placée avec son rouleau devant la gueule béante de la *carcaise*. Le signal donné, le vase s'incline brusquement; la belle liqueur d'opale, brillante, transparente et onctueuse, tombe, s'étend, comme une cire ductile, et, à un second signal, le rouleau passe sur le verre rouge; le *regardeur*, les yeux fixés sur la substance en feu, écrème d'une main agile et hardie les défauts apparents ; puis le rouleau tombe ou s'enlève, et vingt ouvriers munis de longues pelles pressent vivement la glace dans la *carcaise*, ou elle va se recuire et se refroidir lentement. On retourne, on recommence, sans désordre,

sans bruit, sans repos ; la coulée dure une heure ; les vases à peine remplacés sont regarnis ; les fours sont refermés, les ténèbres retombent, et l'on n'entend plus que le bruit continu du feu qui prépare de nouveaux travaux.

« Lorsque la glace a été enfermée dans la *carcaise*, elle y reste environ trois jours.

« Le défournement est moins dramatique que la coulée. Rien de plus saisissant toutefois que la tranquillité assurée avec laquelle dix à douze ouvriers, sans autre secours que des courroies, tirent, dressent et portent cette grande glace mince et fragile, en marchant au pas comme des soldats, depuis la *carcaise* jusqu'au *pupitre*, placé sur des roues et des rails, qui va la porter encore brute à l'atelier d'équarrissage, où elle sera examinée, classée, coupée et mise en route pour les ateliers chargés de la rendre parfaite.

« Déjà ce verre est beau, mais opaque ; il faut qu'il devienne transparent, poli et parfaitement plan. Chargé de réfléchir et de transmettre la lumière, il ne doit, par aucun défaut, arrêter, disperser et obscurcir ses puissants et délicats rayons. On va donc porter cette glace fragile, la *dégrossir* sous une *ferrasse* avec du sable, la reprendre, la sceller, la *doucir* à l'émeri contre une autre glace qui est fixe, la retourner pour doucir l'autre face, la reporter, la *savonner* à la main, puis la reprendre encore et la *polir* en la frottant avec des feutres garnis de *potée*, le tout à l'aide d'instruments compliqués, mis en mouvement par la vapeur ou par l'eau, la laver, l'examiner, la réparer, la revoir encore, et la diriger enfin, quand elle est parfaite, vers le magasin où elle sera classée, puis étamée, ou coupée, et livrée au public. »

Bouteilles et verres à boire. — L'usage des bouteilles est relativement moderne ; ce n'est guère, en effet, qu'à partir du XVe siècle qu'il devint général. Jusqu'à cette époque, le vin était conservé soit dans des outres en peau, soit dans des jarres de terre. La plus ancienne verrerie à bouteilles est celle de Quiquengrogne, près de la Capelle, dans le département de l'Aisne ; elle a été fondée en 1290. Elle conserve dans ses archives les brevets qui lui ont été octroyés par Charles de Bourgogne (1467), par François Ier (1523), par Charles X (1565), par Henri III (1574), par Henri IV (1598), par Philippe, roi de Castille (1559) etc. Mais cependant l'usage général des bouteilles ne remonte pas plus haut que le XVe siècle.

Les coupes en verre sont connues depuis la plus haute antiquité. « Pour qui la rougeur et l'obscurcissement des yeux ? dit Salomon, sinon pour ceux qui passent le temps à boire le vin et qui mettent leur plaisir à vider des *coupes* ? Ne regardez pas le vin lorsque sa couleur brille dans le *verre* ».

Ainsi dix siècles avant Jésus-Christ, les Hébreux se servaient déjà de coupes en verre. Chez ce peuple, pendant les cérémonies du mariage, le grand prêtre présentait à l'époux et à l'épouse une coupe remplie de vin, laquelle, lorsqu'ils y avaient l'un et l'autre trempé leurs lèvres, était brisée en éclats.

Chez les Romains, les coupes en verre ne tardèrent pas à remplacer les coupes d'argent et or. « Le verre le plus estimé, dit Pline, est le verre incolore et transparent, parce qu'il ressemble le plus au cristal (de roche). Pour boire, il a même chassé les coupes d'argent et d'or ; mais, à moins qu'on y verse d'abord du liquide froid, il ne résiste pas à la chaleur... »

Gravure sur verre.—Dans les annales de Crell de 1786, on trouve un procédé pour graver sur verre dû au comte de G... Ce procédé consistait à enduire l'une des faces du verre de cire fondue ou de vernis de graveur, à tracer le trait avec une échoppe, à entourer ce trait d'un petit rebord de cire, puis à y verser un mélange à parties égales d'acide sulfurique et de spath-fluor pulvérisé. Afin d'empêcher l'évaporation, on recouvrait le verre d'une assiette de porcelaine ; au bout d'un ou deux jours, le trait était gravé. Cette méthode, comme on le voit, était peu pratique.

En 1788, Puymaurin, sans connaître le procédé du comte de G..., indiqua un emploi direct de l'acide fluorhydrique pour cette opération. « J'ai vu, dit-il, dans le laboratoire de M. de Fourcroy, un carreau de verre dépoli et corrodé par le gaz qui s'exhalait d'une cornue, où il y avait un résidu de distillation d'acide fluorique. Étonné de ce prompt et singulier effet, j'ai voulu essayer si je pourrais en obtenir un pareil de l'acide fluorique combiné avec l'eau. Je l'obtins et m'assurai alors que l'acide fluorique avait sur le verre une action presque égale à celle de l'eau-forte et des autres acides sur le cuivre et les autres minéraux.

« Je n'avais plus qu'un pas à faire pour profiter de cette propriété de l'acide fluorique, et la rendre utile aux arts. Imitant le procédé des graveurs sur cuivre à l'eau-forte, je couvris une glace d'un enduit de cire, j'y dessinai quelques figures, recouvris le tout d'acide fluorique et l'exposai au soleil. Je vis bientôt les traits que j'avais gravés se recouvrir d'une poudre blanche, due à la dissolution du verre. Au bout de quatre ou cinq heures, je détachai l'enduit et lavai la glace. Je reconnus, avec le plus grand plaisir, la vérité de mes conjectures, et je m'assurai que, par le secours de l'acide fluorique, un graveur intelligent pourrait graver sur la glace et le verre le plus dur, comme on grave à l'eau-forte sur le cuivre » (*Journal de Physique*, 1788).

CÉRAMIQUE

L'art de travailler les argiles pour les convertir en ustensiles domestiques ou en vases d'ornement s'appelle *céramique*, du nom grec des potiers « *keramos* ». L'empreinte du sabot d'un cheval dans la terre glaise, un morceau d'argile durci sur la cendre d'un foyer ou simplement desséché par l'ardeur du soleil, ont pu donner l'idée à l'homme d'employer la terre pour en faire des objets destinés à ses besoins. Cependant cette idée semble ne s'être présentée qu'assez tard à l'esprit de l'homme préhistorique : l'industrie du silex florissait déjà depuis longtemps, le vase en bois était probablement inventé, la corne du bœuf primitif servait déjà sans doute de coupe, lorsque la pensée lui vint d'avoir recours à l'argile humide et de la pétrir de ses mains.

« L'art du potier, dit Brongniart, est après l'art de fabriquer des armes pour leur défense, quelques tissus grossiers pour leurs vêtements, celui que les hommes ont cultivé le premier, celui qui a été comme la première ébauche de la civilisation ; car les armes étaient indispensables pour soutenir et défendre

la vie, les tissus végétaux ou des peaux pour éloigner les douleurs physiques les deux seules choses évidemment et essentiellement utiles, tandis que la fabrication de la poterie la plus grossière est déjà un art de luxe. On peut vivre et vivre sans souffrance, et ne point faire cuire ses aliments; mais il faut peut-être pour faire, avec le limon le moins rebelle au maniement du potier, un vase qui se durcira à l'air et au feu, et ne servira qu'après le résultat éloigné de cette opération, il faut, dis-je, plus de soins, de réflexions et d'observations que pour façonner du bois, des os, des peaux et des filaments, des armes et des vêtements, car ces matériaux offrent immédiatement à l'ouvrier le résultat de son travail. »

Suivant Tylor, le vase en bois ou la corbeille de jonc ou d'osier aurait été, à proprement parler, le premier *substractum* de la céramique. Enduit soit à l'intérieur, soit à l'extérieur, d'une couche d'argile destinée à mieux protéger le contenant ou le contenu, puis consumée par une combustion volontaire ou par un incendie purement accidentel, le bois détruit aurait laissé intact le revêtement argileux. (1) De là à faire des vases avec la terre seule et à la durcir au feu, il n'y avait plus qu'un pas à franchir. Le moulage direct, d'après Brongniart, date, en effet, des âges les plus reculés, et a été appliqué d'abord sur des fruits qui, en se putréfiant, laissaient intacte l'argile moulée sur leurs contours. On trouve des traces indiscutables de ce procédé dans les vases en forme de calebasse, qui contiennent encore les débris du péricarpe de ce fruit, que l'on rencontre dans les anciens tumuli de l'Ohio. Dans ces mêmes tombeaux, on trouve des fragments de poterie portant l'empreinte des sacs en étoffe grossière ou en écorce nattée, dans lesquelles ils avaient été primitivement moulés. De nos jours encore, les indigènes habitant le cours inférieur du Murray (Esquimaux) font cuire leurs aliments dans un trou creusé en terre, qu'ils enduisent d'argile. D'autres fois, ils appliquent une couche d'argile sur des gourdes ou des vases en bois pour qu'ils puissent aller au feu. Les habitants actuels des îles Fidji moulent encore leurs vases de terre sur des fruits à coque plus ou moins résistante. N'est-ce pas là indubitablement l'origine de l'art du potier?

Les pâtes argileuses non cuites ont précédé presque partout celles qui doivent à la cuisson une plus grande résistance; un grand progrès fut donc réalisé lorsqu'on découvrit qu'en soumettant les vases de terre à l'action du feu on leur enlevait, avec leur fragilité, l'inconvénient de se délayer dans l'eau.

(1) « L'histoire nous fournit dans la pratique d'une nation sauvage un exemple de la manière dont les premiers hommes seront parvenus à se faire des vases commodes et durables. Il est dit dans la relation d'un voyage fait aux terres australes que les habitants de ces climats faisaient cuire leurs aliments dans des morceaux de bois creusés qu'ils mettaient sur le feu; mais comme la flamme n'aurait pas manqué d'endommager ces sortes de vases, pour remédier à cet inconvénient ils s'étaient avisés de les revêtir de terre grasse. Cet enduit les préservait, et donnait aux aliments le temps de cuire.

« Une pareille épreuve a dû faire imaginer facilement la poterie. L'expérience ayant appris que certaines terres résistaient au feu, il a été simple de supprimer le vase de bois, qui a cependant donné l'idée de mouler la terre, et indiqué la manière de l'employer à différents usages; art qui, suivant Platon, a dû être bientôt inventé, parce qu'on n'a pas besoin du secours des métaux pour travailler les vases de terre » (Goguet, *De l'origine des lois, des arts et des sciences*).

Une remarque, qui peut s'appliquer également à tous les produits de l'industrie primitive, a été faite au sujet des poteries: c'est qu'elles se ressemblent d'autant plus chez tous les peuples, qu'elles appartiennent à une civilisation moins avancée. Elles diffèrent, au contraire, beaucoup par la forme, par l'ornementation, le fini du travail, dès que la culture intellectuelle de ces mêmes peuples est arrivée à un degré de développement supérieur.

Quant au tour du potier, connu depuis longtemps en Chine, il est représenté sur les peintures murales de Thèbes et sur les murs des tombeaux des Beni-Hassan, dont la date remonte à 19 ou 20 siècles avant J.-C.; mais son emploi général en Europe est de beacoup plus récent. Les Grecs en attribuent l'invention à Talus, sculpteur athénien, qui vivait vers l'an 1200 avant l'ère chrétienne; Il est probable que c'est Talus qui a, sinon inventé, du moins introduit le tour du potier en Europe.

Les vases qui ne sont pas cuits à des températures élevées ou qui ne doivent pas à des compositions convenables la propriété d'être imperméables, restent poreux ou absorbants. Un grand et nouveau progrès a donc été réalisé le jour où l'on a su recouvrir cette terre poreuse d'une couche vitreuse, imperméable, d'une *glaçure.*

Les premières glaçures qui furent employées paraissent avoir été des glaçures silico-alcalines; certaines poteries italo-grecques, romaines, quelques poteries anciennes, arabes, persanes, américaines sont recouvertes d'une telle glaçure.

Le vernis de plomb ne fut découvert que longtemps après. On en attribue la découverte à un potier de Schelestadt, vers l'an 1283.

Les vernis plombeux, étant transparents, ne permettaient pas de dissimuler la couleur des pâtes; l'introduction de l'oxyde d'étain dans la glaçure la rendit blanche, opaque, et permit de cacher, sous une couche plus ou moins épaisse d'un véritable *émail,* le ton généralement rougeâtre de l'argile cuite. C'est aux Arabes et aux Maures d'Espagne qu'il faut attribuer l'honneur de cette découverte. Bientôt la faïence émaillée se répandit en Italie, et cette fabrication y brilla d'un vif éclat pendant la durée des XV et XVI[e] siècles.

Les progrès de l'art et le développement de la civilisation entraînèrent les productions céramiques au-delà des ustensiles de ménage, et les fit sortir de la destination qu'elles avaient reçues des croyances primitives; elles devinrent des objets de luxe et même d'apparat dans l'ameublement. Toutefois on peut dire que ce changement est presque récent, au moins en Europe. Tous les amateurs de poteries d'art connaissent les bas-reliefs émaillés de Lucca della Robbia et les belles faïences de Pesaro, d'Urbino, etc., fabriquées dans le XVI[e] siècle. Et si ces belles poteries occupent dans toutes les collections une place importante, c'est qu'elles joignent au mérite d'une fabrication soignée, celui d'un art remarquablement développé (Salvébat).

« Lorsque Lucca della Robbia à Florence, vers 1430, et Orazzio Fontana à Pesaro, vers 1540, dit Brongniart, découvrirent et portèrent tout de suite au

plus haut degré de perfection la belle faïence connue alors sous le nom de *majolica*, de *terra invitriata*, les ducs de Toscane, et principalement les ducs Guidobaldo de la Rovere, admirant ces belles productions, en favorisèrent la fabrication par tous les genres d'encouragement. Les artistes les plus habiles du temps fournirent des dessins de formes et de sujets. D'habiles peintres les exécutèrent, et cette faïence, qui porta, dit-on, le nom de *porcelaine d'Italie*, devint pour les ducs de Toscane un objet digne d'être offert par eux aux personnages du plus haut rang, aux souverains même. On cite les artistes qui travaillèrent au beau service dont le grand-duc fit présent à l'Empereur Charles-Quint. Mais lorsqu'à la mort de Guidobaldo cette faïence devint un objet de commerce, sa fabrication dût être et fut négligée ; l'art tomba dans les métiers. »

Vers la même époque, la faïence émaillée s'étendait en Allemagne, à Nuremberg, et devint célèbre.

En France, un homme de génie, Bernard Palissy créa des poteries émaillées d'un genre tout nouveau.

Palissy se fixa à Saintes, en 1539. « Quelques années plus tard, dit M. Cap, déjà surchargé de famille et luttant contre la misère, le hasard fit tomber entre ses mains une coupe de terre émaillée d'une grande beauté. Aussitôt il conçoit la pensée d'imiter ce travail, et de se livrer à un art entièrement nouveau pour lui. On sait qu'à cette époque la poterie n'était point recouverte de vernis, ou du moins que cet art déjà pratiqué en Italie, à Faenza et à Castel-Durande, n'était point encore connu en France. Palissy vint à penser que, s'il parvenait à découvrir le secret de cet émail, il pourrait élever l'art de la poterie à un degré de perfection inconnu jusqu'alors. Le voilà donc livré à cette recherche, mais en aveugle « comme un homme qui taste en ténèbres » attendu qu'il n'avait aucune connaissance ni des matières ni des procédés. C'est dans son traité de l'*Art de Terre* qu'il faut lire l'admirable récit de ses tentatives, des difficultés qu'il eut à vaincre et des maux qu'il eût à souffrir pendant le cours de seize années, avant d'avoir réussi à donner toute la perfection désirable aux objets sortis de ses mains. Ce n'est pas sans une admiration mêlée d'attendrissement qu'on peut lire les pages sublimes dans lesquelles il raconte avec autant de simplicité que de grandeur la longue série de ses efforts et de ses misères. Forcé de préluder à la recherche de son nouvel art par la connaissance des terres argileuses, la construction des fourneaux, l'art du modeleur, du potier, du mouleur, et l'étude de la chimie qu'il fut obligé, comme il dit, « d'apprendre avec les dents » c'est-à-dire en s'imposant les privations plus dures, il faut le voir poursuivre sa pensée avec une ardeur, une constance à toute épreuve ; consacrant ses veilles, ses économies, sa santé, et jusqu'aux choses nécessaires à sa subsistance, à ses recherches incessantes ; déchu à chaque instant dans son espoir, mais retrouvant tout son courage à la moindre lueur de succès, et, dans cette lutte de l'intelligence, de la volonté, contre les obstacles de toute nature, parvenir enfin à lasser la mauvaise fortune et à faire triompher sa pensée créatrice.

« Cependant il lui faut subvenir aux besoins d'une nombreuse famille, soutenir les reproches des siens, les représentations de ses amis, les sarcasmes de ses voisins, et continuer à exercer ses talents ordinaires, afin « d'es-

chapper le temps » qu'il employait à la recherche de son nouvel art. En 1543, des commissaires chargés d'établir la gabelle en Saintonge l'appelèrent pour lever le plan des îles et des marais salants de la province. « Cette commission parachevée, dit il, je me trouvay muny d'un peu d'argent, et je reprins l'affection de poursuyvre à la recherche desdits émaux. » Le voici donc de nouveau livré à des essais innombrables ; il passe les nuits et les jours à rassembler, à combiner toutes les substances qu'il croit propre à son objet ; il pulvérise, broie, mélange ces drogues dans toutes les proportions, il en couvre les fragments de poterie, il les soumet à toutes les épreuves, à tous les degrés de cuisson. Mécontent des fours ordinaires à poterie, il construit de ses propres mains des fourneaux semblables à ceux des verriers; il va chercher la brique, l'apporte sur ses épaules, pétrit la terre, maçonne lui-même ses fourneaux, les emplit de ses ouvrages, allume le feu, et attend le résultat. Mais, oh déception! tantôt le feu est trop faible, tantôt il est trop ardent; ici l'émail est à peine fondu, là il se trouve brûlé ; les pièces sont déformées, brisées, ou bien elles sont couvertes de cendres. A chaque difficulté nouvelle, il faut trouver un expédient, un remède ; et il en trouve de si ingénieux, de si efficaces, que l'art les a adoptées pour toujours. Mais des obstacles d'une autre nature viennent s'ajouter aux premiers : c'est le manque d'argent, de bois et matières. Il imagine de nouvelles ressources, il redouble d'ardeur, il réunit tous ses moyens et déjà, plus assuré de sa réussite, il entreprend une nouvelle fournée mieux entendue et plus considérable que les précédentes, car il avait employé huit mois à exécuter les ouvrages dont elle devait se composer, et consacré plus d'un mois, jour et nuit, à la préparation de ses émaux. Cela fait, il met le feu à sa fournée, et l'entretient pendant six jours et six nuits, au bout desquels l'émail n'était pas encore fondu. Désespéré, il craint de s'être trompé dans les proportions des matières, et il se met à refaire de nouveaux mélanges, mais sans laisser refroidir son appareil. Il pile, broie, combine ses ingrédients et les applique sur de nouvelles épreuves, en même temps qu'il pousse et active la flamme en jetant du bois par les deux gueules du fourneau. C'est alors qu'un nouveau revers, le plus grand de tous, vient l'atteindre : il s'aperçoit que le bois va lui manquer... Il n'hésite pas : il commence par brûler les étais qui soutiennent les tailles de son jardin, puis il jette dans la fournaise ses tables, ses meubles et jusqu'au plancher de sa maison. L'artiste était ruiné, mais il avait réussi ! »

Cependant les travaux de Bernard Palissy ne semblent pas avoir été pour la France l'origine des faïences émaillées. Peu de temps après lui, vers la fin du XVI[e] siècle, des ouvriers italiens vinrent fonder la fabrique de faïences de Nevers ; à l'imitation des Majolica, Nevers eut des fabriques florissantes jusque vers la fin du XVIII[e] siècle ; bientôt après Rouen suivit cet exemple.

Porcelaine. — « Lorsque les porcelaines de la Chine et du Japon, fabriquées dans ces contrées depuis bien des siècles, furent importées en Europe, d'abord par les Portugais, puis par les Hollandais, l'industrie des produits d'art en reçut une rude atteinte. Les porcelaines furent préférées pour la décoration des appartements aux plus belles poteries émaillées de Nevers ou d'Italie. A mesure que la porcelaine devenait plus commune et moins chère, la faïence, abandonnée par les

riches, ne trouva plus que des consommateurs trop pauvres ou trop indifférents aux œuvres d'art pour que la fabrication put se maintenir à la hauteur qu'elle avait atteinte pendant le XVI[e] siècle » (Salvétat).

Suivant M. Ch. Lauth, il est probable que les premières pièces de porcelaine arrivèrent en Europe, apportées par les Vénitiens, à la fin du XIII[e] siècle : au milieu du XV[e] siècle, Charles VII, roi de France, reçut en cadeau du sultan de Babylone des porcelaines chinoises. Cependant ce ne fut qu'au XVI[e] siècle, par l'intermédiaire des marchands portugais et hollandais, que l'importation des porcelaines prit une véritable importance.

D'après les savantes recherches de M. Stanislas Julien, c'est dans le siècle qui précède l'ère chrétienne que se trouve mentionné, pour la première fois, d'une manière irréfutable, la fabrication de la porcelaine chez les Chinois.

« Il est facile de comprendre, dit M. Ch. Lauth, l'étonnement et l'admiration que provoquèrent à leur arrivée en Europe, ces objets, de matière inconnue, revêtus de couleurs éclatantes, avec leurs formes multiples, bizarres et élégantes à la fois. Il est aussi facile de comprendre que les savants et les artistes portèrent avec passion leurs recherches de ce côté ; mais il ne faut pas oublier que la chimie n'existait point alors et que rien, pour ainsi dire, ne pouvait servir de guide à l'esprit des chercheurs.

« Nous n'en devons admirer que davantage la découverte que deux Français firent à la fin du XVII[e] siècle, je veux parler de celle de la porcelaine tendre. Paris et Rouen se disputent l'honneur d'avoir été le berceau de cette découverte ; que ce soit Louis Poterat ou Reverend à qui nous en sommes redevables, nous n'en saluons pas moins avec fierté et reconnaissance les noms de ces travailleurs émérites qui ont doté la France d'une industrie charmante, dont aujourd'hui encore les produits sont recherchés avec le plus vif empressement par les amateurs et les artistes.

« Nous devons insister sur le caractère français de cette découverte, et dans un temps où par envie, par septicisme ou par découragement, tant d'esprits se laissent aller à douter du génie de notre pays, nous devons saluer par nos applaudissements la mémoire de tous ceux qui ont accru le patrimoine glorieux de la France.

« La porcelaine tendre n'a aucun rapport avec la porcelaine ordinaire ; elle ne renferme ni kaolin ni feldspath : c'est un produit artificiel, presque un verre, qu'on obtient avec une fritte composée essentiellement de sable, de chaux, de potasse, de soude et une petite quantité de marne calcaire. Le mélange, rendu plastique par l'addition de savon noir ou de divers mucilages, est façonné, cuit sans émail et recouvert après cuisson d'un cristal composé de silice, de plomb, de potasse et de soude. La beauté de cette matière, sa glaçure parfaite, la facilité avec laquelle les couleurs vitrifiables s'y fixent, font de la porcelaine tendre une combinaison exceptionnellement favorable à la décoration ».

C'est à la *porcelaine tendre*, qu'il faut rapporter ces belles poteries, dont la fabrication a jeté sur la manufacture de Sèvres, pendant la dernière moitié du XVIII[e] siècle, un si vif éclat.

Mais la découverte de la porcelaine tendre n'arrêta pas les recherches des

savants et des potiers qui voyaient bien qu'elle ne présentait aucun des caractères de la porcelaine de Chine.

On trouve dans certaines contrées des gîtes d'une argile blanche, qui contient une petite quantité de matières alcalines : c'est le *kaolin*. En mélangeant cette terre avec certaines roches fusibles à de hautes températures, et qu'on rencontre généralement dans les mêmes endroits que le kaolin, on obtient des pâtes qui ont une plasticité suffisante pour le façonnage et qui présentent cette propriété remarquable de donner des produits translucides par la cuisson, tout en conservant leur blancheur. La couverte que l'on applique sur les porcelaines cuit en même temps qu'elles à une très haute température ; elle est formée de matières terreuses et alcalines, et comme la température de sa fusion est très élevée, elle est dure et très résistante ; de là le nom de *porcelaine dure* qu'on donne à cette sorte de poterie.

L'histoire de la découverte du kaolin est fort curieuse et mérite d'être racontée. Brongniart a écrit sur ce sujet des pages intéressantes, que nous nous faisons un plaisir de transcrire ici :

« Nous sommes obligés d'attendre 1700 pour trouver en Europe les premiers résultats de la fabrication de la véritable porcelaine. C'est en Saxe, à Dresde, que cette fabrication a commencé ; son histoire est fort curieuse.

« Les fabricants de faïence, la plus belle poterie qu'on eût alors, et les chimistes cherchaient de nouvelles pratiques industrielles ; les princes surtout, frappés depuis 200 ans de l'éclat, de la dureté, de la solidité et de la translucidité des poteries de la Chine et du Japon, que les Portugais nomment *porcellana*, durent faire et firent en effet, notamment dans le XVII[e] siècle, beaucoup d'efforts pour arriver à imiter cette belle poterie. On fit venir des matières premières de la Chine, mais elles avaient déjà subi une préparation mécanique qui les avait réduites en une poudre fine indéterminable ; d'ailleurs la pâte de la porcelaine chinoise était composée de matières différentes, et il fallait reconnaître ces matières, les trouver en Europe, et découvrir dans quelles proportions elles devaient être mélangées. Ces recherches n'aboutirent à rien ; le hasard, comme dans la plupart des découvertes, fit beaucoup plus. Mais aussi, comme dans les brillantes découvertes, c'est qu'il se présenta aux yeux d'un homme de science et de génie qui sut apprécier et saisir ce qu'il lui offrait.

« Cet homme ou plutôt ces deux hommes, car il me paraît qu'ils ont contribué autant l'un que l'autre à la découverte de la porcelaine en Europe, furent :

« Ehrenfried Waltcher de Tschirnhaus et Jean-Frédéric Böttcher ou Böttger.

« Tschirnhaus suivit, pour y arriver, la voie de la vitrification, art qu'il avait pratiqué avec succès. C'est celle que suivit aussi Réaumur en se faisant l'idée que la porcelaine n'était qu'un verre imparfait. Il arriva comme Réaumur à produire un verre laiteux qui n'avait aucune des qualités de la porcelaine.

« Bottger, élève en pharmacie chez Zorn, à Berlin, était assez chimiste pour suivre la recherche de la transmutation des métaux ; il avait acquis par ce genre de travail une sorte de considération auprès du roi de Prusse Frédéric Guillaume I[er]. Il craignit que cette considération n'arrivât jusqu'à la persécu-

tion s'il n'obtenait pas ce qu'il avait annoncé. Il quitta Berlin, voyagea trois ans en Saxe, ce pays de mines et de toutes sortes de bonne argile à poterie; mis enfin par un rescrit de 1701, du roi de Pologne, Frédéric Auguste Ier, électeur de Saxe, à l'abri des poursuites du roi de Prusse, il s'établit à Dresde, toujours sur la réputation, très respectée alors, d'un habile alchimiste. Il eut le sort de presque tous les adeptes, il ne trouva pas ce qu'il cherchait, mais il fut mis sur la voie de découvrir ce qu'il ne cherchait pas.

« L'électeur de Saxe ordonna à Tschirnhaus, adepte dans une autre direction, de recevoir Böttger dans son laboratoire, mais de surveiller ses travaux. Tschirnhaus avait aussi voyagé en Saxe, et comme minéralogiste il en connaissait bien les argiles. Il fournit à Böttger une bonne argile rouge d'Okrilla, près Meissen, pour en faire des creusets de fusion ; il obtint une poterie rouge, dense, solide, très dure, mais opaque ; on la nomma porcelaine rouge. Ce n'était pas de la porcelaine puisqu'elle n'avait aucune translucidité, c'était un grès-cérame, espèce de poterie qui, ne diffère de la porcelaine que par son opacité. Il avait suivi, comme on doit le remarquer, au lieu de la voie vitrique, la voie céramique qui devait le mener bien plus sûrement que la première à la découverte de la porcelaine. Cependant ce n'est pas ce qu'on vit d'abord dans cette découverte de grès-cérame rouge, mais une matière résistant à une haute température qui pourrait bien conduire à la découverte bien plus importante de la teinture d'or.

« Alors le roi de Pologne, électeur de Saxe, donna à Böttger pour qu'il ne fût pas exposé dans ses recherches à la curiosité du public, un laboratoire et des ouvriers dans le palais d'Albert, à Meissen. Il fut pourvu de tout ce qui pouvait lui être agréable, il avait une voiture pour aller à Dresde aussi souvent qu'il le voulait ; mais aussi il avait pour compagnon un officier qui ne le quittait pas, car on craignait qu'il ne s'enfuit emportant avec lui ses précieux secrets.

« En 1706, le roi de Suède, Charles XII, entra en Saxe. L'électeur craignant pour Böttger, pour ses travaux et probablement aussi pour ses secrets, les résultats d'une pareille invasion, le fit conduire avec Tchirnhaus et trois de ses ouvriers, sous une escorte de cavalerie, dans la forteresse de Kœnigstein où il lui fit établir un laboratoire. Il y était soumis à une surveillance encore plus sévère. Cette dure réclusion ne lui ôta, dit-on, rien de sa gaieté, il faisait des vers et s'amusait avec ses trois compagnons, Ritter, Romanns et Beichling, qui malgré cela formèrent un plan d'évasion.

« Après un an de séjour et de travaux à Kœnigstein, il fut reconduit à Dresde le 22 septembre 1707, et placé dans une nouvelle maison avec un nouveau laboratoire que l'électeur de Saxe lui avait fait arranger sur le *Jungferbastei*.

« Il reprit avec Tschirnhaus ses travaux pour arriver à la fabrication de la porcelaine, de celle qui devait ressembler à la porcelaine chinoise. Les recherches furent longues et fatiguantes ; on y passait des nuits entières, et on donne encore ici un exemple du caractère jovial de Böttger, en disant que dans des essais de cuisson qui duraient 3 et 4 jours il ne quittait pas la place et savait tenir ses ouvriers éveillés par sa conversation gaie et piquante.

« Quelques circonstances doivent être remarquées dans la suite de ces tentatives.

« On dit que les fusions préparatoires étaient faites au moyen du miroir ardent de Tschirnhaus. Il avait pris pour le façonnage de ses pièces un potier habile de Dresde, nommé Fischer et un certain père Eggebrecht qui avait été occupé dans les fabriques de faïence de Hollande si justement célèbres.

« Tschirnhaus mourut en 1708. Cet évènement n'interrompit pas les travaux ; enfin on fit dans le plus grand des fours une fournée qui dura 5 jours et 5 nuits et qui réussit parfaitement. On dit que l'électeur voulut assister à la fournée suivante, et qu'on tira devant lui une cazette dans laquelle était une théière qui fut jetée rouge dans l'eau sans être brisée. Cette poterie était encore un grès-cérame rouge mentionné plus haut. On lui donnait l'éclat de la porcelaine, soit en le polissant sur le tour des lapidaires, soit en le couvrant d'une glaçure fondant à basse température, mais ce n'était pas encore de la vraie porcelaine.

« C'est en 1709 que Böttger parvint enfin à obtenir une véritable porcelaine à pâte blanche, translucide et en tout semblable aux porcelaines de la Chine et du Japon.

« On procéda presque immédiatement à établir la grande fabrique royale dans le château d'Albert à Meissen. Böttger en fut nommé directeur.

« On s'étudia à imiter complètement les porcelaines chinoises dans toutes leurs couleurs, formes, peintures, dorures et si parfaitement que dans le musée céramique de Dresde qu'on nomme le palais du Japon, où une quantité immense de ces porcelaines sont conservées, il a fallu, dans le plus grand nombre des cas, que je visse la marque de la porcelaine de Saxe (les deux épées en croix) pour distinguer ces porcelaines de celles de la Chine.

« On ne sut pas d'abord quelle fut la terre à porcelaine qu'il employa dans ses premiers essais de porcelaine blanche ; cependant l'anecdote racontée plus bas semble nous apprendre que le kaolin d'Aue, près Schneeberg, fut la base de cette première porcelaine de Saxe, comme il l'est encore actuellement ; mais la date (1711) ne s'accorde pas avec celle de 1710 donnée comme étant celle de l'année où se vendit la première porcelaine blanche à la foire de Leipsick. Il faut qu'il y ait erreur dans la première date, ou qu'en effet, la première porcelaine blanche n'ait pas été faite avec le kaolin d'Aue.

« Böttger, devenu directeur, ne mit plus dans ses travaux la même suite, la même ardeur que lorsqu'il était à la recherche de ce qu'il avait enfin trouvé ; il mena une vie de plaisir et de luxe et mourut jeune (âgé de 35 ans), en 1719.

« Il ne me paraît pas qu'on eût vu alors en France, aucun échantillon de kaolin européen, car toutes les comparaisons des terres qu'on pensait être de cette espèce, se reportaient toujours à celui de la Chine, et jamais à ceux de Saxe ou de Passau, employés déjà depuis longtemps en Allemagne, et dont, malgré toutes les défenses, il eût toujours été possible de se procurer quelques échantillons ; du moins on ne voit pas que Guettard, Lauraguais, Macquer, dans leurs mémoires et leurs virulentes disputes, aient jamais cité, comme terme de comparaison, aucun kaolin d'Europe.

« En 1753, un nommé Paul Hannong, bourgeois de Strasbourg, et fabricant de faïence et même de porcelaine à Haguenau, possédant les procédés de la composition des porcelaines d'Allemagne, proposa à M. Boileau, directeur de la

manufacture de porcelaine de France encore à Vincennes, de vendre à cet établissement le secret de la fabrication de la porcelaine dure, dite alors porcelaine allemande. Il vint à Paris, fit voir des échantillons, et donna des renseignements qui inspirèrent de la confiance, mais il mit à la communication de ses procédés un prix si exagéré (100.000 fr. comptant et 12.000 fr. de rente viagère), qu'on y renonça d'abord, et d'autant plus volontiers qu'on savait que les matériaux de cette porcelaine n'était pas pris sur le sol français, mais que l'élément essentiel, le kaolin, venait des environs de Passau.

« Un arrêt de 1754, portant défense au sieur Hannong de maintenir sa manufacture de porcelaine en France, le força de s'adresser à l'électeur palatin; il obtint de lui en 1755, la permission d'établir sa manufacture à Frankenthal, dans un grand local que l'électeur lui concéda pour 1000 écus d'argent empire. P. Hannong céda cette manufacture à son fils aîné, pour une valeur de 125.000 francs.

« Sur ces entrefaites, Hannong le père mourut; le fils aîné, possesseur de la manufacture de Frankenthal apporta encore plus de difficultés que son père à la communication des procédés; alors on s'adressa au frère cadet Pierre-Antoine Hannong, et on trouva dans ce jeune homme une plus grande facilité pour renouer la négociation de l'acquisition des procédés : les ministres du roi Louis XV, notamment M. Bertin, manifestent dans toutes les correspondances et les mémoires que j'ai sous les yeux, le désir de soustraire la France, en portant la fabrication de la porcelaine à sa plus grande perfection, à l'importation d'un objet de luxe provenant de l'étranger, et dont on portait le montant à une somme considérable. On fit donc tous les efforts, toutes les démarches nécessaires pour y arriver; M. Boileau fut envoyé à Strasbourg et à Frankenthal, et enfin, le 29 juillet 1761, un traité d'acquisition des procédés de la porcelaine dure fut passé entre Pierre-Antoine Hannong et M. Boileau, directeur de la manufacture royale de porcelaine de France alors transférée à Sèvres. Mais on vit bientôt l'impossibilité de mettre ce traité à exécution par défaut des matières premières, le kaolin et le felsdpath, et en 1765, époque de la découverte du kaolin en France, on liquida au sieur Hannong ses créances de toute espèce, moyennant 4000 francs et une pension viagère de 1200 francs.

« C'est dans un mémoire lu à l'Académie royale des sciences, le 13 novembre 1765, que Guettard fit connaître exactement le lieu où il avait extrait des terres à porcelaine semblables aux kaolins de la Chine, et avec lesquelles il fit les premiers essais dans le laboratoire de M. le duc d'Orléans à Bagnolet; c'est là qu'il obtint les premières pièces de porcelaine, mais d'une porcelaine un peu grise.

« Trois mois après (janvier 1766) le comte de Lauraguais vint combattre de la manière la plus grossière, la plus éloignée de ce qu'on devait attendre de la politesse d'un homme de ce rang, la réalité des résultats de Guettard; mais ce qu'il y a d'incontestable en faveur de Guettard, c'est que dans ce mémoire, dont la date est certaine, il décrit exactement le gîte du kaolin et du felspath (Pétuntzé) près d'Alençon; c'est qu'on fait avec ces matières une véritable, mais assez laide porcelaine; on peut donc dire, d'après ces dates et ces faits, que Guettard a fait connaître le premier un gîte de vrai kaolin en France, susceptible d'entrer comme tel dans la composition d'une pâte de porcelaine.

« La découverte d'un autre gîte de kaolin bien plus beau, bien plus abondant

enfin parfait en tout, est celui de S[t]-Yrieix, près Limoges: elle est presque de la même époque que celle du kaolin d'Alençon, mais tout à fait indépendante de celle-ci ; la manière dont il a été trouvé ne peut laisser aucun doute à ce sujet.

« Madame Darnet, femme d'un assez pauvre chirurgien de S-[t]Yrieix, remarqua dans un ravin des environs de ce bourg, une terre blanche onctueuse qu'elle regarda comme une matière savonneuse propre au blanchissage du linge ; dans cette supposition, elle la fit voir à son mari qui soupçonna dans cette terre une tout autre nature, et pour éclaircir un doute, qu'un homme sans aucune instruction n'aurait pas eu, il courut à Bordeaux la montrer à un pharmacien nommé Villaris. Celui-ci qui certainement avait entendu parler des recherches passionnées qu'on faisait pour découvrir en France la terre à porcelaine nommée kaolin, crut y reconnaître les caractères de cette terre ; il se rendit à S[t]-Yrieix et envoya sur le champ cette argile à Macquer, le chimiste qui s'était aussi beaucoup occupé des argiles propres à faire la porcelaine à la manière des Chinois ; il reconnut aussitôt le kaolin et en alla constater le gisement et l'abondance dans un voyage qu'il fit à S[t]-Yrieix en août 1768. Ensuite par des expériences faites à Sèvres, il changea tous les doutes en certitude en faisant entrer cette argile comme base de la porcelaine dure.

« Ainsi cette trouvaille due au hasard, en passant en peu de jours entre les mains de trois personnes successivement plus instruites, devient une découverte d'une grande influence sur l'intensité céramique en France.

« La fabrication de la porcelaine dure fut bientôt établie à Sèvres par Macquer, et ce chimiste lut en juin 1769 un mémoire à l'Académie des sciences, en présentant des pièces de la porcelaine qui venait d'être fabriqué à Sèvres ; il décrit les caractères et les qualités de cette porcelaine, mais sans faire connaître encore les procédés employés pour la faire. En 1774 la fabrication y était en pleine activité. . . . .

« La découverte des porcelaines, ajoute Brongniart, et surtout l'introduction de la porcelaine chinoise en Europe, poteries bien plus brillantes et bien plus solides que les faïences et susceptible de recevoir tous les genres d'ornements imaginables, produisit vers la fin du XVIII[e] siècle le même étonnement, le même mouvement dans les arts du dessin que celui que la faïence avait fait naitre vers le XV[e] siècle. Les princes voulurent de même s'attribuer exclusivement la fabrication de cette belle poterie, ou du moins en honorer les produits par des encouragements de toutes nature et par la plus noble destination : elle fut pour eux, comme elle l'est encore aujourd'hui, un des objets les plus précieux des présents royaux et diplomatiques. »

Pendant que le continent s'occupait de la fabrication de la porcelaine dure, l'Angleterre perfectionnait celle des terres de pipes. L'introduction, vers 1725, par Astbury, du silex broyé dans les pâtes, formées auparavant uniquement d'argile plastique, puis les travaux d'un potier célèbre, Wedgwood, avaient amené, vers la fin du XVIII[e] siècle, la fabrication des poteries anglaises à un degré d'avancement fort remarquable. Si bien que, au commencement de ce siècle, les *cailloutages* anglais auraient conquis tous les marchés de l'Europe, sans la précaution que prirent les gouvernements de protéger les industries indigènes par des tarifs de douane très élevés, ou même de maintenir, comme en

France, une prohibition complète des produits anglais. Ces *cailloutages*, en effet, étaient bien fabriqués et coûtaient beaucoup moins cher que la porcelaine, qui a cette époque était d'un prix assez élevé.

NOTE A

Récit de Bernard Palissy

« Sçaches qu'il y a vingt et cinq ans passez qu'il me fut monstré une coupe de terre, tournée et esmaillée d'une telle beauté que deslors j'entray en dispute avec ma propre pensée, en me rememorant plusieurs propos qu'aucuns m'avoient tenus en se mocquant de moy, lors que je peindois les images. Or voyant que l'on commençoit à les délaisser au pays de mon habitation, aussi que la vitrerie n'avoit pas grande requeste, je vay penser que si j'avois trouvé l'invention de faire des esmaux je pourrois faire des vaisseaux de terre et autre chose de belle ordonnance, parce que Dieu m'avoit donné d'entendre quelque chose de la pourtraiture; et des lors, sans avoir esgard que je n'avois nul connoissance des terres argileuses, je me mis à chercher les esmaux, comme un homme qui taste en ténèbres. Sans avoir entendu de quelles matières se faisoyent les dits esmaux, je pilois en ces jours-là de toutes les matieres que je pouvais penser qui pourroyent faire quelque chose, et les ayant pilées et broyées, j'achetois une quantité de pots de terre, et après les avoir mis en pièces, je mettois des matieres que j'avois broyées dessus icelles, et les ayant marquées, je mettois en escrit à part les drogues que j'avois mis sur chacune d'icelles, pour mémoire; puis ayant faict un fourneau à ma fantasie, je mettois cuire les dites pieces pour voir si mes drogues pourroyent faire quelques couleurs de blanc; car je ne cherchois autre esmail que le blanc; parce que j'avois ouy dire que le blanc estoit le fondement de tous les autres esmaux. Or parce que je n'avois jamais veu cuire terre, ny ne sçavois à quel degré de feu ledit esmail se devoit fondre, il m'estoit impossible de pouvoir rien faire par ce moyen, ores que mes drogues eussent esté bonnes, parce qu'aucune fois la chose avoit trop chaufé et autrefois trop peu, et quand lesdites matieres estoyent trop peu cuites ou bruslées, je ne pouvois rien juger de la cause pourquoy je ne faisois rien de bons, mais en donnois le blasme aux matieres, combien que quelquefois la chose se fust peut estre trouvé bonne, ou pour le moins j'eusse trouvé quelque indice pour parvenir à mon intention, si j'eusse peu faire le feu selon que les matières le requeroyent. Mais encores en ce faisant je commettois une faute plus lourde que la susdite ; car en mettant les pieces de mes espreuves dedans le fourneau, je les arrangeois sans consideration ; de sorte que les matières eussent esté les meilleures du monde et le feu le mieux à propos, il estoit impossible de rien faire de bon. Or m'estant ainsi abuzé plusieurs fois, avec grand frais et labeurs, j'estois tous les jours à piler et broyer nouvelles matieres et construire nouveaux fourneaux, avec despense d'argent et consommation de bois et de temps.

« Quand j'eus bastelé plusieurs années ainsi imprudemment, avec tristesse et soup[illegible] à cause que je ne pouvois parvenir à rien de mon intention, et me souvenant d[illegible] despense perduë, je m'avisoy pour obvier à si grande despense d'envoyer les drog[illegible] que je voulois approuver à quelque fourneau de potier; et ayant conclut en mon esp[illegible] telle chose, j'achetoy de rechef plusieurs vaisseaux de terre, et les ayant rompus [illegible] pieces, comme de coustume, j'en couvray trois ou quatre cent pieces d'esmail, et [illegible] envoyay en une poterie distante d'une lieue et demie de ma demeurance, avec reque[illegible] envers les potiers qu'il leur pleust permettre cuire lesdites espreuves dedans aucun[illegible]

leurs vaisseaux : ce qu'ils faisoyent volontiers; mais quand ils avoient cuit leur fournée et qu'ils venoyent à tirer mes espreuves, je n'en recevais que honte et perte, parce qu'il ne se trouvoit rien de bon, à cause que le feu desdits potiers n'estait assez chaut, aussi que mes espreuves n'estoyent enfournées au devoir requis et selon la science ; et parce que je n'avois connoissance de la cause pourquoy mes espreuves ne s'estoyent bien trouvées, je mettois (comme j'ai dit cy-dessus) le blasme sur les matieres : de rechef je faisois nombre de compositions nouvelles, et les envoyay aux mesmes potiers, pour en user comme dessus : ainsi fis-je par plusieurs fois, tousjours avec grands frais, perte de temps, confusion et tristesse.

« Quand je vis que je ne pouvois par ce moyen rien faire de mon intention, je pris relasche quelque temps, m'occupant à mon art de peintre et de vitrerie, et me mis en non chaloir de plus chercher les secrets des esmaux ; quelques jours après survindrent certains commissaires, députez par le Roy, pour exiger la gabelle au pays de Xaintonge, lesquels m'appelerent pour figurer les isles et pays circonvoisins de tous les marez salans dudit pays. Or apres que ladite commission fut parachevée et que je me trouvay muny d'un peu d'argent je reprins encore l'affection de poursuyvre à la suitte desdits esmaux, et voyant que je n'avais pu rien faire dans mes fourneaux ny a ceux des potiers susdits, je rompi environ trois douzaines de pots de terre tout neufs, et ayant broyé grande quantité de diverses matières, je couvray tous les lopins desdits pots desdites drogues couchées avec le pinceau : mais il te faut entendre que de deux ou trois cents pièces, il n'y en avait que trois de chascune composition ; ayant ce fait, je prins toutes ces pieces et les portay à une verrerie, afin de voir si mes matières et compositions se pourroyent trouver bonnes aux fours desdites verreries. Or d'autant que leurs fourneaux sont plus chauds que ceux des potiers, ayant mis toutes mes espreuves dans lesdits fournaux, le lendemain que je les fis tirer, j'aperceus partie de mes compositions qui avoyent commencé à fondre, qui fut cause que je fut encores d'avantage encouragé de chercher l'esmail blanc, pour lequel j'avois tant travaillé.

« Touchant des autres couleurs, je ne m'en mettois aucunement en peine ; ce peu d'apparence que je trouvai lors, me fit travailler pour chercher le dit blanc deux ans outre le temps susdit, durant lesquels deux ans je ne faisois qu'aller et venir aux verreries prochaines, tendant aux fins de parvenir à mon intention. Dieu voulut ainsi que je commençois à perdre courage, et que pour le dernier coup je m'estois transporté à une verrerie, ayant avec moy un homme chargé de trois cents sortes d'espreuves, il se trouva une desdites espreuves qui fut fondue dedans quatre heures après avoir esté mise au fourneau, laquelle espreuve se trouva blanche et polie de sorte qu'elle me causa une grande joie telle que je pensois être devenu nouvelle créature. Et pensois des lors avoir une perfection entière de l'esmail blanc. Mais je fus fort esloigné de ma pensée ; cette espreuve estoit fort heureuse d'une part, mais bien mal-heureuse de l'autre, heureuse en ce qu'elle me donna entrée à ce que je suis parvenu, et mal-heureuse en ce qu'elle n'estoit mise en doze ou mesure requise ; je fus si grand beste en ces jours-là, que soudain que j'eus fait ledit blanc qui estoit singulièrement beau, je me mis à faire des vaisseaux de terre, combien que jamais je n'eusse conneu terre, et ayant employé l'espace de sept ou huit mois à faire lesdits vaisseaux, je me prins à eriger un fourneau semblable à ceux des verriers, lequel je bastis avec un labeur indicible ; car il falloit que je maçonnasse tout seul, que je destrampasse mon mortier, que je tirasse l'eau pour la destrempe d'iceluy, aussi me falloit moy mesme aller querir la brique sur mon dos, à cause que je n'avois nul moyen d'entretenir un seul homme pour m'ayder en cest affaire. Je fis cuire mes vaisseaux en première cuisson ; mais quand ce fut à la seconde cuisson, je receus des tristesses et labeurs tels que nul homme ne voudroit croire. Car

au lieu de me reposer de mes labeurs passez, il me fallut travailler l'espace de plus d'un mois, nuit et jour, pour broyer les matieres desquelles j'avois fait ce beau blanc au fourneau des verriers ; et quand j'eus broyé lesdites matières j'en couvrai les vaisseaux que j'avois faits : ce fait, je mis le feu dans mon fourneau par deux gueules, ainsi que j'avois vu faire auxdits verriers, je mis aussi mes vaiseaux dans ledit fourneau pour cuider faire fondre les esmaux que j'avois mis dessus ; mais c'étoit une chose malheureuse pour moy : car combien que je fusse six jours et nuits devant ledit fourneau sans cesser de brusler bois par les deux gueules, il ne fut possible de pouvoir faire fondre ledit esmail, et estoit comme un homme désespéré ; et combien que je fusse tout estourdi du travail que je me vay adviser que dans mon esmail il y avoit trop peu de la matière qui devoit fondre les autres, ce que voyant, je me prins à piler et broyer la dite matière, sans toutefois laisser refroidir mon fourneau, par ainsi j'avois double peine, piler, broyer et chauffer ledit fourneau. Quand j'eus ainsi composé mon esmail je fût contraint d'aller encore acheter des pots, afin d'esprouver le dit esmail ; d'autant que j'avois perdu tous les vaisseaux que j'avois faits ; et ayant couvert lesdites pièces du dit esmail, je les mis dans le fourneau, continuant toujours le feu en sa grandeur; mais sur cela il me survint un autre malheur, lequel me donna une grande fascherie, qui est que le bois m'ayant failli, je fus contraint de brusler les estapes (étaies) qui soutenoyent les tailles de mon jardin, lesquelles estant bruslées, je fus contraint brusler les tables et planchers de la maison afin de faire fondre la seconde composition. J'estois en une telle angoisse que je ne sçaurois dire , car j'estois tout tari et desseché à cause du labeur et de la chaleur du fourneau ; il y avoit plus d'un mois que ma chemise n'avoit seiché sur moy, encores pour me consoler on se moquoit de moy, et mesme ceux qui devoient me secourir alloient crier par la ville que je faisois brusler le plancher ; et par tel moyen l'on me faisoit perdre mon crédit et m'estimoit-on être fol

« Les autres disoient que je cherchois à faire la fausse monnoye, qui estoit un mal qui me faisoit seicher sur les pieds ; je m'en allois par les rues tout baissé, comme un homme honteux : j'estois endetté en plusieurs lieux et avois ordinairement deux enfans aux nourrices, ne pouvant payer leurs salaires ; personne ne me secouroit. Mais au contraire ils se moquoyent de moy, en disant : il lui appartient bien mourir de faim, parce qu'il deslaisse son mestier. Toutes ces nouvelles venoyent à mes oreilles quand je passais par la rue ; toutesfois il me resta encore quelque espérance qui m'encourageoit et soustenoit, d'autant que les dernières espreuves s'estoyent assez bien portées, et deslors en pensois sçavoir assez pour pouvoir gaigner ma vie, combien que j'en fusse fort esloigné (comme tu entendras ci-après) et ne doit trouver mauvais si j'en fais un long discours, afin de te rendre plus attentif à ce qui te pourra servir.

« Quand je me fus reposé un peu de temps avec regret de ce que nul n'avoit pitié de moy, je dis à mon âme, qu'est-ce qui te triste, puisque tu as trouvé ce que tu cherchois? travaille à présent et tu rendras honteux tes détracteurs ; mais mon esprit disoit d'autre part, tu n'as rien de quoi poursuivre ton affaire ; comment pourras-tu nourrir ta famille et acheter les choses requises pour passer le temps de quatre ou cinq mois qu'il faut avant que tu jouisse de ton labeur ? Or ainsi que j'estois en telle tristesse et debat d'esprit, l'espérance me donna un peu de courage, et ayant considéré que je serois beaucoup long pour faire une fournée toute de ma main, pour abreger et gagner le temps et pour plus soudain faire apparoir le secret que j'avois trouvé dudit esmail blanc, je prins un potier commun et luy donnay certains pourtraits, afin qu'il me fist des vaisseaux selon mon ordonnance, et tandis qu'il faisoit ces choses je m'occupois à quelques médailles : mais c'estoit une chose pitoyable : car j'estois contraint nourrir ledit potier en une taverne à crédit : parce que je n'avois nul moyen en ma maison. Quand nous

mes travaillé l'espace de six mois, et qu'il falloit cuire la besogne faite, il fallu faire fourneau et donner congé au potier. auquel par faute d'argent je fus contraint don- de mes vestements pour son salaire. Or, parce que je n'avoit point d'estoffes (maté- ıx) pour eriger mon fourneau, je me prins à deffaire celuy que j'avois fait à la mode verriers, afin de me servir des estoffes de la despoüille d'iceluy. Or parce que ledit r avoit si fort chauffé l'espace de six jours et nuits, le mortier et la briqué dudit four toient liquifiés et vitrifiés de telle sorte, qu'en desmaçonnant j'eus les doigts cou- et incisez en tant d'endroits que fus contraint manger mon potage ayant les droits eloppez de drapeau. Quand j'eus deffait ledit fourneau, il fallut eriger l'autre qui ne pas sans grande peine : d'autant qu'il me falloit aller querir l'eau, le mortier et la :re, sans aucun ayde et sans repos. Ce fait, je fis cuire l'œuvre susdite en première ıson, et puis par emprunt ou autrement je trouvais moyen d'avoir des estoffes pour e des esmaux, pour couvrir ladite besogne, s'estant bien portée en première cuisson ; is quand j'eus acheté lesdites estoffes il me survint un labeur qui me cuida faire dre l'esprit. Car apres que par plusieurs jours je me fus lassé à piler et calciner mes tières, il me les convint broyer sans aucune ayde à un moulin à bras, auquel il fal- ordinairement deux puissants hommes pour le virer ; le désir que j'avois de parve- à mon entreprise me faisoit faire des choses que j'eusse estimé impossibles. Quand lites couleurs furent broyées, je couvris tous mes vaissaux et médailles dudit esmail, s ayant le tout mis et arrangé dedans le fourneau, je commençay à faire du feu, ısant retirer de ma fournée trois ou quatre cents livres, et continuay ledit feu jus- : à ce que j'eus quelque indice et espérance que mes esmaux fussent fondus et que fournée se portoit bien. Le lendemain quand je vins à tirer mon œuvre, ayant pre- èrement osté le feu, mes tristesses et douleurs furent augmentées si abondamment e je perdis toute contenance. Car combien que mes esmaux fussent bons et ma be- ʒne bonne, néanmoins deux accidens estoyent survenus à ladite fournée, lesquels oient tout gasté : et afin que tu t'en donnes de garde, je te dirai quels y sont : aussi res ceux-là je t'en diray un nombre d'autres, afin que mon malheur te serve de bon- ur, et que ma perte te serve de gain. C'est parce que le mortier de quoy j'avais mas- ıné mon four estoit plain de cailloux, lesquels sentant la vehemence du feu (lors que s esmaux commençoient à se liquéfier) se crevèrent en plusieurs pièces, faisans plu- urs pets et tonnerres dans ledit four. Or ainsi que les esclats desdits cailloux sau- ent contre ma besogne, l'esmail qui estoit déjà liquéfié et rendu en matière glueuse, ınt lesdits cailloux, et se les attacha par toutes les parties de mes vaisseaux et mé- illes, qui sans cela se fussent trouvez beaux. Ainsi connoissant que mon fourneau es- t assez chaut, je le laissai refroidir jusques au lendemain : lors je fus si marri que ne te sçaurois dire, et non sans cause : car ma fournée me coûtoit plus de six vingts us. J'avois emprunté le bois et les estoffes, et si avois emprunté partie de ma nourri- re en faisant ladite besogne. J'avois tenu en esperance mes crediteurs qu'ils seroient yez de l'argent qui proviendroit de pieces de ladite fournée, qui fut cause que plu- ırs accoururent dès le matin quand je commençois à desenfourner. Dont par ce yen furent redoublées mes tristesses ; d'autant qu'en tirant ladite besogne je ne re- ois que honte et confusion. Car toutes mes pièces estoyent semées de petits morceax cailloux, qui estoyent si bien attachez autour desdis vaissaux, et liez avec l'esmail, : quand on passoit les mains par dessus, lesdits cailloux coupoyent comme rasoirs ; combien que la besogne fust par ce moyen perdue, toutesfois aucuns en vouloient ıeter à vil pris ; mais parce que ce eust esté un décriement et rabaissement de mon ıneur. je mis en pièces entièrement le total de ladite fournée et me couchoy de ma- colie, non sans cause, car je n'avois plus de moyen de subvenir en ma famille : je vois en ma maison que reproches : au lieu de me consoler l'on me donnoit des ma-

lédictions ; mes voisins qui avoient entendu cette affaire disoyent que je n'estois qu'un fol, et que j'eusse eu plus de huit francs de la besogne que j'avois rompues, et estoyent toutes ces nouvelles jointes avec mes douleurs.

« Quand j'eus demeuré quelque temps au lit, et que j'eus considéré en moy mesme qu'un homme qui seroit tombé en un fossé, son devoir seroit de tascher de se relever, en cas pareil je me mis à faire quelques peintures, et par plusieurs moyens je prins peine de recouvrer un peu d'argent ; puis je disois en moy-mesme que toutes mes pertes et hazards estoyent passez, et qu'il n'y avoit rien plus qui me peust empescher que je ne fisse de bonnes pièces; et me prins (comme au paravant) à travailler au dit art. Mais en cuisant une autre fournée il survint un accident auquel je ne me doutois pas ; car la vehemence de la flambe du feu avoit porté quantité de cendres contre mes pieces, de sorte que par tous les endroits où ladite cendre avait touché, mes vaisseaux estoyent rudes et mal polis, à cause que l'esmail estant liquifié s'estoit joint avec lesdites cendres; nonobstant toutes ces pertes je demeuray en espérance de me remonter par le moyen dudit art : car je fis faire grand nombre de lanternes de terre à certains potiers pour enfermer mes vaisseaux quand je les mettais au four : afin que par le moyen desdites lanternes mes vaisseaux fussent garantis de la cendre. L'intention se trouva bonne et m'a servi jusque au jourd'huy : Mais ayant obvié au hazard de la cendre, il me survint d'autres fautes et accidents tels, que quand j'avois fait une fournée, elle se trouvoit trop cuitte, et aucune fois trop peu, et tout perdu par ce moyen. J'estois si nouveau que je ne pouvois discerner du trop ou du trop peu, aucune fois ma besogne estoit cuitte sur le devant et point cuitte à la partie de derrière ; l'autre après que je voulais obvier à tel accident, je faisois brusler le derrière et le devant n'estoit point cuit : aucune fois il estoit cuit à dextre et bruslé à senestre ; aucune fois mes esmaux estoyent mis trop clairs, et autrefois trop espais : qui me causoit de grandes pertes ; aucune fois que j'avois dedans le four diverses couleurs d'esmaux, les uns estoyent brulez premier que les autres fussent fondus. Bref j'ay ainsi bastelé l'espace de quinze ou seize ans ; quand j'avois appris à me donner garde d'un danger, il m'en survenoit un autre, lequel je n'eusse jamais pensé. Durant ce temps, je fis plusieurs fourneaux, lesquels m'engendroient de grandes pertes auparavant que j'eusse connaissance du moyen pour les eschauffer également ; enfin je trouvay moyen de faire quelques vaisseaux de divers esmaux entremeslez en manière de jaspe ; cela m'a nourri quelques ans ; mais en me nourrissant de ces choses je cherchois toujours à passer plus outre avecques frais et mises, comme tu sçais que je fais encores à présent. Quand j'eus inventé le moyen de faire des pièces rustiques, je fus en plus grande peine et en plus d'ennuy qu'auparavant. Car ayant fait un certain nombre de bassins rustiques et les ayant fait cuire, mes esmaux se trouvoyent les uns bons et bien fonduz, les autres mal fondus, austres estoient bruslez, à cause qu'ils estoient composez de diverses matières qui estoient fusibles à divers degrez ; le vert des lezards estoit bruslé premier que la couleur des serpents fut fonduë, aussi la couleur des serpens, escrevisses, tortues et cancres, estoit fondue au paravant que le blanc eut reçeu aucune beauté. Toutes ces fautes m'ont causé un tel labeur et tristesse d'esprit, qu'auparavant que j'aye eu rendu mes esmaux fusibles à un mesme degré de feu, j'ay cuidé enter jusques à la porte du sépulchre ; aussi en me travaillant à tels affaires je me suis trouvé l'espace de dix ans si fort escoulé en ma personne, qu'il n'y avoit aucune forme ny apparence de bosse au bras ny aux jambes ; ainsi estoyent mesdites jambes toutes d'une venue : de sorte que les liens de quoy j'attachois mes bas de chausses estoyent, soudain que je cheminois, sur les talons avec le résidu de mes chausses. Je m'allais souvent pourmener dans la prairie de Xaintes, en considérant mes miseres et ennuys : Et sur toutes choses de ce qu'en ma maison mesme je ne pouvois avoir

nulle patience, n'y faire rien qui fut trouvé bon. J'estois méprisé, et mocqué de tous ; toutesfois je faisais tousjours quelques vaisseaux de couleurs diverses, qui me nourrissoient tellement quellement : Mais en ce faisant, la diversité des terres desquelles je cuidois m'avancer, me porta plus de dommage en peu de temps que tous les accidents au paravant. Car ayant fait plusieurs vaisseaux de diverses terres, les unes estoyent bruslées devant que les autres fussent cuittes : aucunes recevoyent l'esmail et se trouvoyent fort aptes pour cest affaire : les autres me decevoyent en toutes mes entreprises, Or parce que mes esmaux ne venoyent bien en une mesme chose, j'estois deceu par plusieurs fois ; dont je recevois tousjours ennuis et tristesse. Toutesfois l'espérance que j'avois, me faisoit proceder en mon affaire si virilement que plusieurs fois pour entretenir les personnes qui me venoyent voir je faisois mes efforts de rire, combien que interieurement je fusse bien triste.

« Je poursuysiz mon affaire de telle sorte que je recevois beaucoup d'argent d'une partie de ma besogne, qui se trovoit bien : mais il me survint une autre affliction conquatenée avec les susdites, qui est que la chaleur, la gelée, les vents, pluyes et gouttieres, me gastoyent la plus grande part de mon œuvre, au paravant qu'elle fut cuitte ; tellement qu'il me fallut emprunter charpenterie, lattes, tuiles et cloux, pour m'accomoder. Or bien souvent n'ayant point dequoy bastir, j'estois contraint m'accomoder de liarres (lierres) et autres verdures. Or ainsi que ma puissance s'augmentoit, je défaisois ce que j'avois fait, et je battissois un peu mieux, qui faisoit qu'aucuns artisans, comme chaussetiers, cordonniers, sergens et notaires, un tas de vieilles, tous ceux cy sans avoir esgard que mon art ne se pouvoit exercer sans grand logis, disoyent que je ne faisois que faire et desfaire, et ne blasmoyent de ce qui les devoit inciter à pitié, attendu que j'estois contraint d'employer les choses nécessaires à ma nourriture, pour eriger les commoditez requises à mon art. Et qui pies est, le motif desdites mocqueries et persecutions sortoit de ceux de ma maison, lesquels estoyent si esloignez de raison, qu'ils vouloyent que je fisse la besongne sans outils, chose plus que déraisonnable. Or d'autant plus que la chose estoit déraisonnable, de tant plus l'affliction m'estoit extrême. J'ay esté plusieurs années que n'ayant rien de quoy faire couvrir mes fourneaux, j'estois toutes les nuits à la mercy des pluyes et vents, sans avoir aucun secours, aide ny consolation sinon des chatshuants qui chantoyent d'un costé et les chiens qui hurloyent de l'autre ; parfois il se levoit des vents et tempestes qui souffloyent de telle sorte le dessus et le dessous de mes fourneaux, que j'estois contraint quitter le tout, avec perte de mon labeur ; et me suis trouvé plusieurs fois qu'ayant tout quitté, n'ayant rien de sec sur moy, à cause des pluyes qui estoyent tombées, je m'en allois coucher à la minuit ou au point du jour, accoustré de telle sorte comme un homme que l'on auroit traîné par tous les bourbiers de la ville ; et en m'en allant ainsi retirer, j'allois bricollant sans chandelle et tombant d'un costé et d'autre, comme un homme qui seroit yvre de vin, rempli de grandes tristesses ; d'autant qu'après avoir longuement travaillé je voyois mon labeur perdu. Or en me retirant ainsi souillé et trempé, je trouvois en ma chambre une seconde persecution pire que la première, qui me fait à présent esmerveiller que je ne suis consumé de tristesse. »

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE

DE LA

CHIMIE ORGANIQUE

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE

DE LA

CHIMIE ORGANIQUE

quatre-vingts ans, précisément à la même époque que les éléments des matières minérales. C'est vers 1780 que cette première assise de l'édifice a été posée. La nature simple du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et la conservation absolue de leur poids à travers la suite infinie des métamorphoses, étant établies pour la première fois, on reconnut aussitôt que toute matière organique renferme ces trois éléments. Peu d'années après Berthollet constata l'existence générale de l'azote dans les matières animales.

« Ainsi fut démontré ce résultat surprenant : que tous les êtres vivants, végétaux et animaux, sont essentiellement formés par les quatre mêmes corps élémentaires : carbone, hydrogène, oxygène et azote ; en d'autres termes, et pour prendre une formule plus saisissante, les êtres vivants sont constitués par du charbon uni avec trois gaz, qui sont les éléments de l'eau et les éléments de l'air.

« Cette première découverte fut suivie, comme de raison, par celle des méthodes d'analyse, destinées à reconnaître la proportion des éléments organiques ».

Mais que doit-on entendre exactement aujourd'hui par *chimie organique* ?

« La chimie organique, répond M. Berthelot, a pour objet l'étude chimique des matières contenues dans les êtres vivants. Elle étudie les méthodes par lesquelles on isole ces matières ; elle détermine leurs éléments, leurs caractères propres et les transformations qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur, de l'air, de l'eau, des divers corps, tant simples que composés. Enfin, la chimie organique, et c'est là une de ses plus belles attributions, nous apprend à former, de toutes pièces, les matières organiques au moyen des éléments ou corps simples qui les constituent. »

Il semblait, jusqu'à ces derniers temps, qu'une barrière infranchissable fût dressée entre la chimie minérale et la chimie organique. Pendant longemps, en effet, on a cru que les êtres organisés étaient affranchis des lois qui régissent les corps bruts, et que les métamorphoses de leur matière constitutive obéissaient à des forces spéciales et opposées à celles de la matière minérale. Mais les résultats de l'analyse chimique ne tardèrent pas à renverser cette supposition, et à montrer que les animaux, ainsi que les végétaux, étaient formés par les mêmes corps élémentaires que la matière inorganique.

Cependant, en se basant sur l'impuissance de la synthèse en chimie organique, la plupart des chimistes admirent jusqu'à notre époque la diversité fondamentale des forces qui régissent la transformation de la matière dans la nature minérale et dans la nature vivante. On expliquait la non-réussite de la synthèse organique par l'intervention d'une force hypothétique dite *force vitale*, seule apte, paraissait-il, à composer les substances organiques.

Cette opinion persista encore quelque temps, malgré la synthèse de deux ou trois substances, qui furent regardées, par ce fait même, comme placées sur la limite extrême entre la composition organique et la composition inorganique. Mais les admirables travaux de M. Berthelot sur les synthèses en chimie organique ne permirent bientôt plus de douter de l'identité des lois qui gouvernent la matière minérale et la matière organique. En effet, nous pouvons aujourd'hui produire, par des procédés comparables à ceux de la chimie minérale, des corps

lentiques aux produits naturels qui se forment dans la vie des animaux et des égétaux. La chimie organique ne doit donc plus être considérée que comme ne partie spéciale de la chimie générale.

Cependant, il est indispensable de bien préciser notre pensée. Quand nous disons que nous pouvons reproduire les substances chimiques dont l'assemblage onstitue les êtres organisés, nous ne prétendons pas former les organes dont es êtres sont constitués. Ce dernier problème n'est pas du ressort de la chimie; l relève directement de la physiologie. Jamais un chimiste n'essayera de former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, etc..; mais il cherchera à reproduire, et le plus souvent le succès couronnera ses efforts, les substances chimiques qui constituent ces divers organes.

La chimie minérale commence par étudier les corps simples, et s'élève ensuite graduellement aux composés binaires, ternaires, etc., qui résultent de la combinaison de ces corps simples pris deux à deux, trois à trois, etc., autrement dit, elle procède toujours du simple au composé. Jusque vers 1860, époque à laquelle M. Berthelot publia son *Traité de chimie organique fondée sur la synthèse*, on suivait dans l'exposition de la chimie organique une marche tout opposée. On partait, en effet, des corps les plus complexes parmi ceux qu'on rencontre dans les êtres vivants; puis, on descendait, par une analyse successive, jusqu'aux composés binaires et jusqu'aux éléments. Aujourd'hui on peut présenter l'ensemble de la science avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu, et sans s'appuyer sur d'autres idées que celles qui résultent de l'étude purement physique et chimique des substances minérales.

L'analyse des corps organiques, comme nous l'avons vu plus haut, a démontré qu'ils étaient composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, auquel vient souvent s'ajouter l'azote, et aussi quelquefois, mais plus rarement, de petites quantités de soufre, de phosphore, de chlore, d'iode, de fer, etc. Ainsi, tandis qu'un corps simple peut former à lui seul une substance minérale, il en faut toujours au moins deux, plus fréquemment trois ou quatre, pour produire une substance organique. Qu'on analyse les composés plus spécialement propre aux végétaux, et on trouvera qu'ils renferment du carbone et de l'hydrogène, ou du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène: de même que les composés propres aux animaux contiennent, dans le plus grand nombre de cas, quatre éléments, qui sont: le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Nous voyons, dans tous ces composés, le carbone entrer comme partie constituante; aussi définit-on souvent la chimie organique: l'étude des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, séparés ou réunis.

De l'analyse en chimie organique.

Si nous prenons une roche bien connue, le granite, et que nous essayons, par des moyens purement mécaniques, à séparer les éléments qui la composent, nous arriverons plus ou moins facilement à reconnaître qu'elle est formée par le mélange de trois substances différentes, qui sont: une matière cristalline blanche et opaque, qu'on nomme *feldspath*; de paillettes brillantes et feuilletées, le *mica*; et enfin de grosses aiguilles hexagonales transparentes, le *quartz*. La

méthode par laquelle nous avons séparé les éléments constituants du granite, sans leur faire subir aucune altération chimique, se nomme l'*analyse immédiate*.

Mais poussons plus loin nos investigations sur la constitution de cette roche, et cherchons quelle est la constitution du feldspath, ainsi que celle du mica et du quartz. Nous trouverons, par les méthodes analytiques ordinaires, que le feldspath est composé de silice, de potasse et d'alumine ; que le mica résulte de la combinaison de la silice avec l'alumine, et que le quartz n'est que de la silice cristallisée. Mais la silice est formée de silicium et d'oxygène ; la potasse, de potassium et d'oxygène ; l'alumine, d'aluminium et d'oxygène. Par conséquent, le granite contient du potassium, de l'aluminium, du silicium et de l'oxygène. Nous avons donc ainsi séparé les uns des autres les éléments simples qui constituent cette roche, c'est-à-dire que nous avons poussé l'analyse du granite jusqu'à la dernière limite qui nous est permis d'atteindre dans l'état présent de nos connaissances chimiques : nous dirons, dans ce cas, que nous en avons fait l'*analyse élémentaire*.

Appliquons ces deux modes distincts d'opérer à une substance organique, et voyons ce qu'ils nous apprendront sur sa nature. Prenons un citron, par exemple ; exprimons d'abord ce fruit au moyen d'une presse, et nous obtiendrons deux parties : l'une liquide, acide et sucrée ; l'autre solide, constituée par l'enveloppe. Etudions-les chacune à part. En analysant la partie liquide, sans toutefois lui faire éprouver d'altération chimique, nous y trouverons un certain nombre de principes immédiats, tels que : l'acide citrique, le sucre de raisin et le sucre de canne, une substance analogue à l'albumine, des sels, de l'eau, etc.

L'enveloppe, soumise à une opération semblable, nous donnera une huile volatile essentielle, un principe jaune auquel le citron doit sa couleur, une matière ligneuse, etc. Chacun de ces principes, dont l'assemblage, constitue le fruit primitif, est doué de propriétés constantes et définies, et l'on ne pourrait le séparer en plusieurs substances nouvelles sans en faire disparaître toutes les propriétés. Nous venons ainsi d'atteindre le premier terme de l'analyse : nous avons fait l'*analyse immédiate* du citron.

Analysons, maintenant, chacun des principes que nous avons isolés par l'opération précédente, et nous verrons que l'essence de citron renferme deux éléments : le carbone et hydrogène ; que les sucres et l'acide citrique en contiennent trois : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ; enfin, que la matière albumineuse est formée de quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Ainsi, en définitive, ce fruit est composé des quatre éléments suivants : carbone, hydrogène, oxygène et azote. En le décomposant de cette manière, nous avons fait une *analyse élémentaire*.

Jusqu'aux travaux de Lavoisier, les chimistes se bornèrent à extraire et à purifier les différents produits immédiats des plantes, à déterminer leurs dissolvants relatifs, à chercher les moyens de les séparer les uns des autres, et à les caractériser. « Concentrée pendant plus d'un siècle dans les laboratoires de pharmacie ou dans les ateliers des arts, cette partie de la chimie ne s'occupait que de la préparation des médicaments, et de la production des diverses matières utiles aux hommes pour leurs différents besoins. Si l'on avait cherché à cette

époque des idées philosophiques sur la nature des végétaux, dans les analyses qu'en faisaient les chimistes, on n'aurait trouvé qu'erreurs ou hypothèses ; et si l'on avait ôté des ouvrages de chimie ce qui était relatif à la pharmacologie ou aux manufactures, il n'y serait rien resté pour la philosophie chimique. » (Fourcroy).

Après les moyens simples, et le plus souvent mécaniques, d'extraction des principaux matériaux des végétaux employés par les premiers chimistes dans le but de préparer des médicaments, on employa ensuite,pour rechercher la nature de ces matériaux, l'action violente du feu, la distillation à la cornue. Cette dernière méthode fut employée depuis la fin du XVIIe siècle jusque vers le milieu du XVIIIe siècle, « L'Académie des sciences de Paris crut même qu'un des travaux les plus importants et les plus pressants auxquels elle devait se livrer, était cette analyse des plantes par le feu ; et près de trente années de suite furent employées à l'exécution de cette entreprise, consignée et décrite avec beaucoup de soin dans trois gros volumes in-folio manuscrits, conservés dans la bibliothèque de l'Institut, fruit des veilles des Roulduc, des Dodart, des Geoffroy, des Bourdelin, etc. » (Fourcroy).

Mais on finit par s'apercevoir que cette méthode d'analyse était trompeuse, et un véritable découragement s'empara des chimistes pendant quelque temps ; enfin ils adoptèrent une autre marche, celle des réactifs, et traitèrent les substances à analyser par l'eau froide, par l'eau chaude et par l'alcool. C'était un immense progrès.

« Les premières tentatives pour opérer l'analyse des substances organiques, dit M. Berthelot, conduisirent à des résultats si étranges, que le problème, abordé avec quelque suite à la fin du XVIIe et au commencement du XVIIIe siècle, parut tout d'abord plus loin que jamais d'une solution véritable.

« On avait tenté d'appliquer d'une manière générale à l'analyse des végétaux et des animaux la méthode de distillation.

« En procédant par cette voie, à la suite de travaux et d'analyse poursuivis avec soin pendant bien des années, on reconnut, non sans surprises, que toutes les substances végétales, soumises à la distillation, fournissent les mêmes produits généraux : de l'eau, de l'huile, du phlegme, de la terre (charbon), etc. ; les substances animales donnent naissance aux mêmes produits, et, de plus, à l'alcali volatil. Cette identité des produits généraux fournis par l'analyse d'êtres si divers frappa d'étonnement l'esprit des chimistes. Le froment et la ciguë, par exemple, l'aliment et le poison, donnent naissance aux mêmes produits généraux, et ces produits n'ont pour ainsi dire rien de commun avec les substances qui les ont fournis. En présence de résultats aussi éloignés du point de départ, il fallut bien se résigner à reconnaître que les moyens d'analyse mis en œuvre avaient dénaturé les matières naturelles. Les corps obtenus dans cette analyse étaient évidemment des substances de nouvelle formation ; et il demeura prouvé que la distillation ne sépare point en général les principes végétaux dans leur état premier ; mais le plus souvent elle les détruit et les décompose.

« Toutefois ces premières et pénibles études n'ont point été complètement perdues. Si elles n'ont jeté presque aucun jour sur l'analyse immédiate des végé-

taux et des animaux, elles ont cependant concouru à établir certaines idées générales, qui sont demeurées acquises à la science. Par ces études, en effet, on a reconnu que les végétaux et les animaux, ainsi que les produits qui en tirent leur origine, sont les seules substances capables de fournir à la distillation de l'huile et des produits empyreumatiques ; ce caractère les distingue entièrement des substances minérales, qui n'en produisent jamais. C'est le point de départ de la distinction qui demeura dès lors établie entre la chimie minérale et la chimie organique.

« En même temps on fut mis sur la voie qui a conduit à découvrir les véritables éléments des substances végétales et ceux des substances animales. En effet, il était prouvé que les végétaux sont formés tous en général des mêmes éléments, puisqu'ils fournissent les mêmes produits de décomposition : l'eau, l'huile, la terre charbonneuse, etc. Une conclusion toute pareille s'appliqua aux animaux. Il y a plus : les éléments contenus dans les animaux devaient être, jusqu'à un certain point, communs entre les animaux et les végétaux.

« Car ces animaux fournissent les mêmes produits de distillation que les végétaux, et de plus ils donnent naissance à un principe particulier, l'alcali volatil, lequel doit répondre à quelque élément propre. Ce dernier caractérise en général les substances animales et les distingue des substances végétales. Un pas encore, la nature composée de l'eau, des huiles pyrogénées et de l'alcali volatil étant connue, ainsi que la nature simple du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, il devint facile de conclure que ces quatre substances sont les éléments fondamentaux de tout être vivant. C'est là un résultat tout à fait capital : il suffirait seul pour établir que les premières études analytiques, quelle que soit d'ailleurs leur grossièreté et leur imperfection inévitables, n'ont point été inutiles. Mais c'est par les travaux de la chimie pneumatique que l'interprétation de ces premières études a pris une clarté subite.

« La découverte des gaz, celle de la théorie véritable de la combustion, la démonstration de l'invariabilité du poids des corps dans leurs combinaisons, celles de la permanence des corps simples ou éléments véritables à travers la série indéfinie des métamorphoses, en un mot, l'ensemble des découvertes de Lavoisier et de ses contemporains, voilà les travaux qui ont établi la science sur les bases actuelles. Ils ont donné à la chimie organique, aussi bien qu'à la chimie minérale, son fondement analytique définitif. En chimie organique, il fut démontré que les végétaux sont formés principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et que les animaux renferment les mêmes éléments, et de plus de l'azote. Cette simplicité dans la composition élémentaire des êtres vivants est d'autant plus frappant que les mêmes éléments font partie des substances minérales ».

Ainsi jusqu'aux découvertes capitales de Lavoisier on ne fit, et on ne pouvait faire, qu'une analyse immédiate plus ou moins grossière, plus ou moins exacte des substances organiques : l'analyse élémentaire ne put prendre naissance qu'après les travaux immortels de cet illustre chimiste.

Fourcroy rapporte à huit méthodes générales les divers moyens employés pour connaître la nature des substances organiques, savoir :

1° L'analyse mécanique naturelle ;
2° L'analyse mécanique artificielle ;
3° L'analyse par distillation ;
4° L'analyse par la combustion ;
5° L'analyse par l'eau ;
6° L'analyse par les acides et les alcalis ;
7° L'analyse par l'alcool et les huiles ;
8° L'analyse par fermentation,

L'*analyse mécanique naturelle* consistait à recueillir et à examiner les produits qui s'écoulent spontanément de certains végétaux (résines, gommes, etc.). Souvent aussi on agrandissait les ouvertures naturelles ou on faisait des ouvertures artificielles afin d'augmenter la sécrétion.

Par *analyse mécanique artificielle*, on entendait l'extraction des diverses matières végétales qu'on obtenait en brisant les cellules ou les vaisseaux des végétaux à l'aide d'instruments, tels que mortiers, râpes, moulins, presses, etc.

Ces deux méthodes avaient l'avantage de ne pas changer la nature et de ne pas altérer les matériaux recueillis ; elle les fournissaient tels qu'ils sont dans les végétaux.

L'*analyse par distillation* se faisait en distillant les végétaux d'abord à un feu doux et au bain-marie pour en extraire l'eau de végétation, puis dans l'eau bouillante pour en obtenir l'huile volatile. On les mettait alors dans des cornues de grès ou de fer, auxquelles on adaptait un récipient dans lequel se condensait le phlegme, les huiles, etc. ; il restait dans la cornue un charbon plus ou moins dense. Cette méthode ne donnait que des résultats faux, car elle fournissait des matières qui avaient pris naissance sous l'action même du feu, qui n'existent pas réellement dans le végétal.

Lorsqu'on voulait étudier le charbon ou les cendres fournis par une substance organique, on employait l'*analyse par combustion*.

Cette combustion se faisait ou dans des capsules en fonte, dans lesquelles on avait soin de modérer l'action du feu en l'étouffant, ce qui fournissait du charbon ou des cendres non complètement brûlées, ou on la pratiquait dans un fourneau sur une grille de terre ou de fer forgé.

L'*analyse par l'eau* consistait à traiter par ce liquide les substances à étudier pour en séparer toute la partie soluble. On opérait de cinq manières différentes : Ou bien on laissait tremper ces matières dans l'eau froide (*macération ou infusion à froid*), ou bien, après les avoir divisées ou pulvérisées, on les mettait en contact avec une grande quantité d'eau et on les remuait plus ou moins longtemps à l'aide d'agitateurs. Dans le troisième procédé on jetait sur les substances de l'eau chaude ou bouillante qu'on y laissait refroidir (*infusion*). Un quatrième consistait à faire chauffer doucement et lentement de l'eau sur ces corps *(digestion)*. Enfin la cinquième méthode ou *décoction* était une opération par laquelle on faisait bouillir de l'eau sur la substance.

L'*analyse par les acides et les alcalis* consistait à traiter les substances à étudier par les différents acides et les différents alcalis. Les principes immédiats étaient en général profondément altérés.

En mettant la substance à analyser successivement en contact avec de l'alcool, de l'éther ou des huiles, on parvenait à séparer et même à doser les différentes substances solubles dans ces divers liquides.

« Enfin le huitième et dernier genre d'analyse est l'*analyse par la fermentation*; c'est celle qu'emploie la nature pour décomposer peu à peu les corps organiques, lorsque privés de la vie ils n'entrent plus dans la classe des êtres qui sont utiles à ses vues, ils ne tiennent plus leur rang dans l'ordre de son économie. Les chimistes l'ont tiré, ce moyen d'analyse, du sein même de la nature, et ils n'ont autre chose à faire pour l'employer à leur but, que d'entourer en quelque sorte les matières végétales des circonstances ou des conditions qui font naître la fermentation. C'est par le jeu des attractions multipliées entre les divers principes primitifs des plantes, que se produit le mouvement de fermentation; l'équilibre de leurs composition est rompu ; leur arrangement, leur disposition intime changent plus ou moins promptement, et il naît de là de nouveaux produits dont les propriétés, examinées avec soin, servent aux chimistes à deviner ce qu'étaient les matières avant leur dégénérescence : c'est, comme tout autre changement chimique, une équation dont quelques parties n'ont fait que changer de place et passer d'un membre dans un autre, et qui donne quand on suit bien sa marche, une solution plus ou moins satisfaisante du problème qu'on a cherché à résoudre. » (Fourcroy).

Cette dernière méthode d'analyse, qui est le premier pas dans la voie de l'analyse élémentaire, a été introduite dans la science par Lavoisier; il l'expose dans son *Traité élémentaire de chimie* avec une clarté admirable. « Tout le monde, dit-il, sait comment se font le vin, le cidre, l'hydromel, et en général toutes les boissons fermentées et spiritueuses. On exprime le jus des raisins et des pommes, on étend d'eau ce dernier : on met la liqueur dans de grandes cuves, et on la tient dans un lieu où la température soit au moins de 10 degrés du thermomètre de Réaumur. Bientôt il s'y excite un mouvement rapide de fermentation, des bulles d'air nombreuses viennent crever à la surface, et, quand la fermentation est à son plus haut période, la quantité de ces bulles est si grande, la quantité de gaz qui se dégage est si considérable, qu'on croirait que la liqueur est sur un brasier ardent qui y excite une violente ébullition. Le gaz qui se dégage est de l'acide carbonique, et, quand on le recueille avec soin, il est parfaitement pur et exempt du mélange de toute autre espèce d'air ou de gaz.

« Le suc de raisins, de doux et de sucré qu'il était, se change, dans cette opération, en une liqueur vineuse, qui, lorsque la fermentation est complète, ne contient plus de sucre, et dont on peut retirer par distillation une liqueur inflammable, qui est connue dans le commerce et dans les arts sous le nom d'*esprit-de-vin*.

« Cette opération est une des plus frappantes et des plus extraordinaires de toutes celles que la chimie nous présente, et nous avons à examiner d'où vient le gaz acide carbonique qui se dégage, d'où vient l'esprit inflammable qui se forme, et comment un corps doux, un oxyde végétal, peut se transformer ainsi en deux substances si différentes, dont l'une est combustible, l'autre éminemment incombustible. On voit que, pour arriver à la solution de ces deux ques-

ons, il fallait d'abord bien connaître l'analyse et la nature du corps susceptible e fermenter, et les produits de la fermentation ; car rien ne se créé, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matières avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications.

« C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de faire des expériences en chimie : on est obligé de supposer dans toutes une véritable égalité ou équation entre les principes du corps qu'on examine et ceux qu'on en retire par analyse. Ainsi, puisque du moût de raisin donne du gaz acide carbonique et de l'alcool, je puis dire que le *moût de raisin = acide carbonique + alcool*. Il résulte de là qu'on peut parvenir de deux manières à éclaircir ce qui se passe dans la fermentation vineuse : la première en déterminant bien la nature et les principes du corps fermentescible ; la seconde, en observant bien les produits qui en résultent par la fermentation, et il est évident que les connaissances que l'on peut acquérir sur l'un conduisent à des conséquences certaines sur la nature des autres, et réciproquement. »

Après différentes expériences, Lavoisier arriva à établir l'équation suivante : onces 7 gros d'eau + 2 livres 8 onces de sucre = 1 livre 7 onces 5 gros 18 grains d'esprit de vin + 1 livre d'acide carbonique.

« Dans cette équation, dit-il, il n'y a que le sucre dont les parties constituantes me soient inconnues. Je connais celles de l'eau, et j'ai fait voir que cette substance, regardée comme élémentaire, était formée de la réunion de 85 parties d'oxygène et de 15 parties d'hydrogène. Je connais également l'esprit-de-vin, et je sais, d'après les expériences que j'ai publiées, qu'il est composé d'eau, d'hydrogène et de carbone. Enfin je connais les parties constituantes de l'acide carbonique : j'ai fait voir que 100 parties de cet acide sont composées de 72 d'oxygène et de 28 de carbone. Rien n'était donc plus facile que de substituer toutes ces valeurs dans l'équation établie, et d'en déduire par le calcul celles des parties constituantes du sucre, les seules qui me fussent inconnues. Ce calcul étant extrêmement simple, il me suffira de dire qu'au dernier résultat j'ai eu, pour les parties constituantes, de 2 livres 8 onces de sucre :

	Onces.	Gros.	Grains.
Hydrogène. . .	3	4	49
Oxygène . . .	8	»	54
Carbone . . .	12	2	41

Aucun des procédés d'analyse des matières organiques connus jusqu'alors n'était comparable pour l'exactitude à celui que Lavoisier exposa dans son *Mémoire sur la fermentation vineuse*, et que nous venons de rapporter. En outre, il posa le premier les véritables principes de l'analyse élémentaire, et son procédé, sauf quelques modifications, est celui qui sert encore de base aujourd'hui à l'analyse organique. Sa méthode consistait à recueillir et apprécier, au poids et au volume, les quantités d'acide carbonique et d'eau résultant d'une combustion. Comme exemple de la méthode suivie par Lavoisier pour l'analyse

d'une substance organique, nous allons citer textuellement celle qui a rapport aux huiles.

« Les huiles, dit-il, résultent de la combinaison au moins de deux principes, le carbone et l'hydrogène ; il reste, en conséquence, après qu'on les a brûlées dans l'air commun, de l'eau, du gaz acide carbonique et du gaz azote. L'appareil qu'on emploie pour ce genre d'expériences doit avoir pour objet de séparer et de recueillir ces trois espèces de produits.

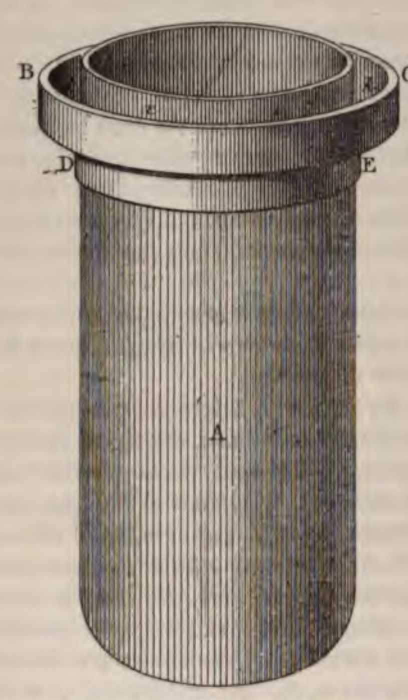


Fig 74. Bocal à brûler les huiles de l'appareil de Lavoisier.



Fig. 75. Couvercle du bocal.

« Je me sers pour brûler les huiles d'un grand bocal A (fig. 74) et de son couvercle (fig. 75). Ce bocal est garni d'une virole de fer BCDE, qui s'applique exactement sur le bocal en DE, et qui y est solidement mastiquée. Cette virole prend un plus grand diamètre en BC, et laisse entre elle et les parois du bocal un intervalle ou rigole *xxxx*, qu'on remplit de mercure. Le couvercle a, de son côté, en *fg*, une virole de fer qui s'ajuste dans la rigole *xxxx* du bocal, et qui plonge dans le mercure. Le bocal A peut, par ce moyen, se fermer en un instant hermétiquement et sans lut; et, comme la rigole peut contenir une hauteur de mercure de 2 pouces, on voit qu'on peut faire éprouver à l'air contenu dans le bocal une pression de plus de 2 pieds d'eau, sans risquer qu'elle surmonte la résistance du mercure.

« Le couvercle est percé de quatre trous destinés au passage d'un égal nombre de tuyaux. L'ouverture T est d'abord garnie d'une boîte à cuir, à travers laquelle doit passer la tige représentée fig. 77. Cette tige est destinée à remonter ou à descendre la mèche de la lampe, comme je l'expliquerai ci-après; les trois autres trous *h*, *i*, *k*, sont destinés, savoir : le premier, au passage du tuyau qui doit amener l'huile; le second, au passage du tuyau qui doit amener l'air à la lampe pour entretenir la combustion; le troisième, au passage du tuyau qui doit donner issue à ce même air lorsqu'il a servi à la combustion.

« La lampe destinée à brûler l'huile dans le bocal est représentée séparément fig. 76 ; on y voit le réservoir à huile *a* avec une espèce d'entonnoir par lequel on le remplit; le siphon *bcdefgh*, qui fournit l'huile à la lampe; le tuyau 7, 8, 9, 10. qui amène l'air du gazomètre à la même lampe.

« Le tuyau *bc* est taraudé entièrement dans sa partie inférieure *b*, et se visse dans un écrou contenu dans le couvercle du réservoir *a* ; par ce moyen, en tournant le réservoir, on peut le faire monter ou descendre et amener l'huile à la lampe, au niveau où on le juge à propos.

« Quand on veut remplir le siphon et établir la communication entre l'huile du réservoir *a* et celle de la lampe 11, on ferme d'abord le robinet *c*, on ouvre celui *e*, et on verse l'huile par l'ouverture *f*, qui est au haut du siphon. Dès qu'on voit paraître l'huile dans la lampe 11 à un niveau convenable, c'est-à-dire à trois ou quatre lignes des bords, on ferme le robinet *k* ; on continue à verser de l'huile par l'ouverture *e* pour remplir la branche *bcd*. Quand elle est remplie, on ferme le robinet *f*, et alors les deux branches du siphon étant pleines d'huile sans interruption, la communication du réservoir à la lampe est établie.

« La figure 76 représente la coupe de la lampe grossie pour rendre les détails plus frappants et plus sensibles. On y voit le tuyau *ik*, qui apporte l'huile; *aaaa*, la capacité qu'occupe la mèche; 9 et 10, le tuyau qui apporte l'air à la lampe : cet air se répand dans la capacité *ddddd*, puis il se distribue par le canal *cccc* et par celui *bbbb*, en dedans et en dehors de la mèche, à la manière des lampes d'Argand, Quinquet et Lange.

« Pour mieux faire connaître l'ensemble de cet appareil, et pour que sa description même rende plus facile l'intelligence de tous les autres du même genre, je l'ai représenté tout entier en perspective planche 77. On y voit le gazomètre P, qui fournit l'air; l'ajutage 1 et 2 par lequel il sort, et qui est garni d'un robinet 1 ; 2 et 3, un tuyau qui communique de ce premier gazomètre à un second, que l'on emplit pendant que le premier se vide, afin que l'émission de l'air se fasse sans interruption pendant tout le temps que doit durer l'opération; 4 et 5, un tube de verre garni d'un sel déliquescent en morceaux médiocrement gros, afin que l'air, en se distribuant dans les interstices, y dépose une grande partie de l'eau qu'il tenait en dissolution. Comme on connaît le poids du tube et celui du sel déliquescent qu'il contient, il est toujours facile de connaître la quantité d'eau qu'il a absorbée.

« Du tube 4 et 5, que je nommerai tube déliquescent, l'air est conduit de la lampe 11 par le tube 5, 6, 7, 8, 9, 10. Là il se divise; une partie vient alimenter la flamme par dehors, l'autre par dedans, à la manière des lampes d'Argand,

Quinquet et Lange. Cet air, dont une partie a ainsi servi à la combustion

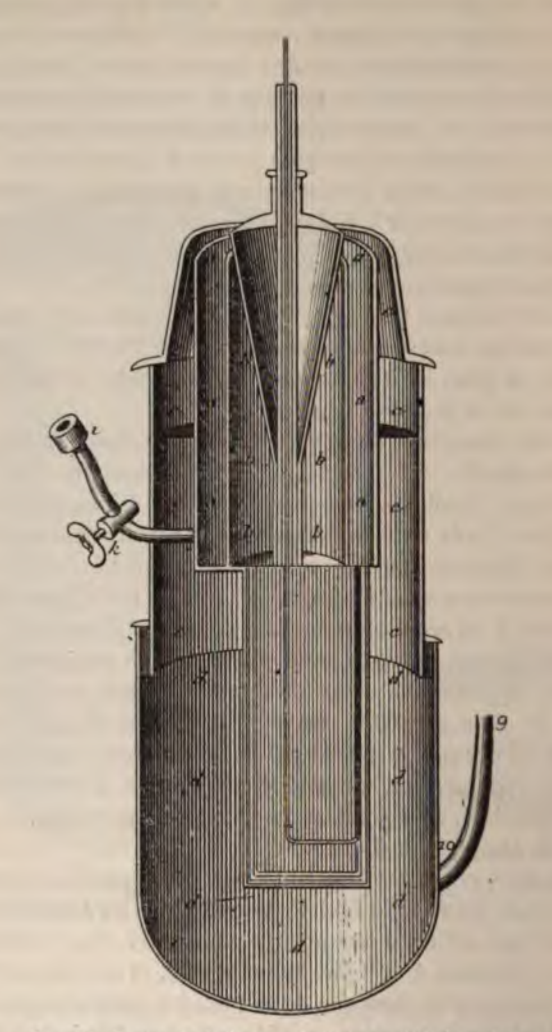


Fig. 76. Coupe de la lampe de l'appareil de Lavoisier

l'huile, forme avec elle, en l'oxygénant, du gaz acide carbonique et de l'e
Une partie de cette eau se condense sur les parois du bocal A ; une autre pa
est tenue en dissolution dans l'air par la chaleur de la combustion; mai
air, qui est poussé par la pression qu'il reçoit du gazomètre, est obligé de
ser par le tuyau 12, 13, 14 et 15, d'où il est conduit dans la bouteille 16 et
le serpentin 17 et 18, où l'eau achève de se condenser à mesure que l'air
froidit. Enfin, si quelque peu d'eau restait encore en dissolution dans l'a
serait absorbée par le sel déliquescent contenu dans le tube 19 et 20.

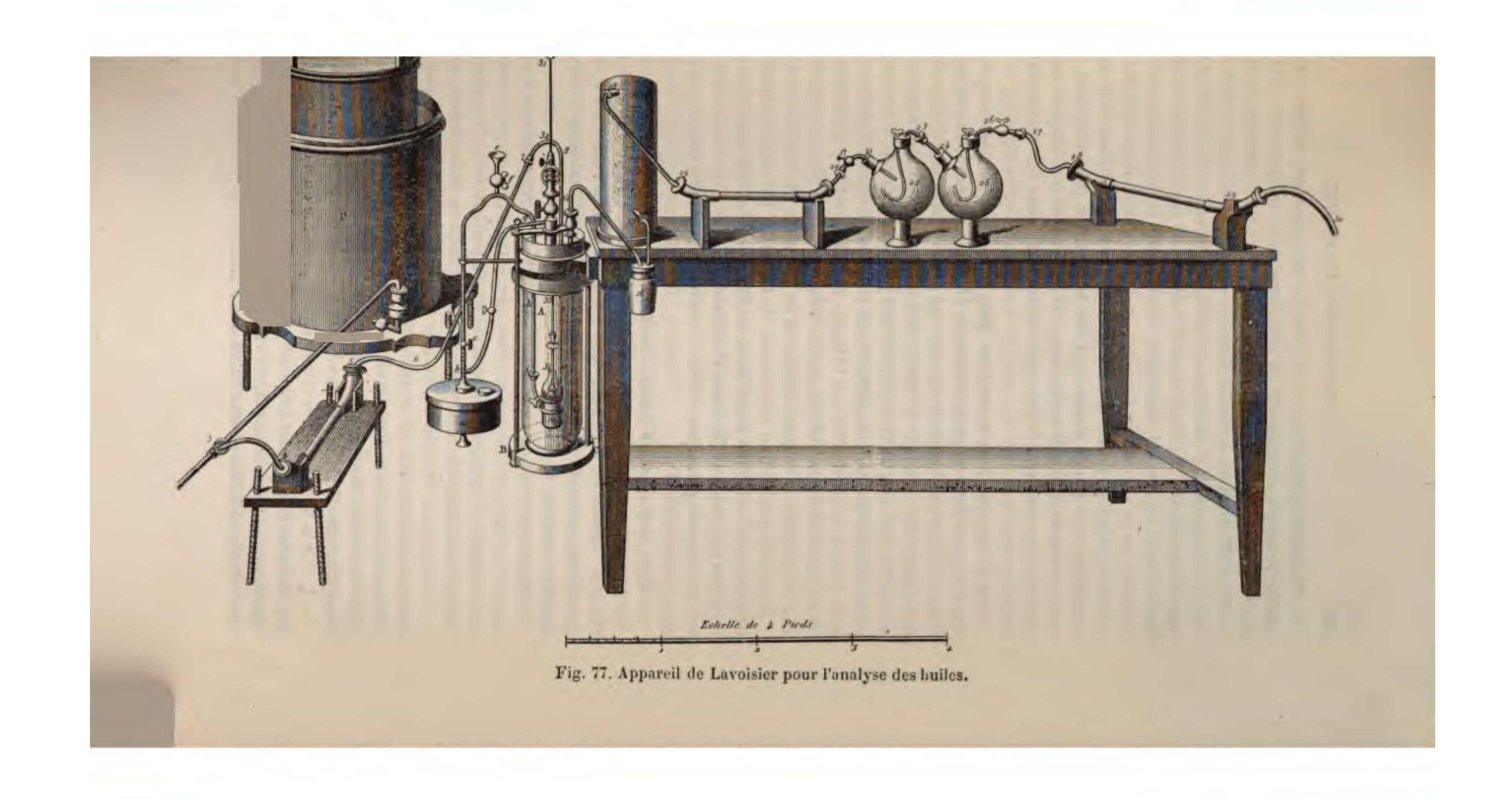


Fig. 77. Appareil de Lavoisier pour l'analyse des huiles.

« Toutes les précautions qu'on vient d'indiquer n'ont d'autre objet que de recueillir l'eau qui s'est formée, et d'en déterminer la quantité : il reste ensuite à évaluer l'acide carbonique et le gaz azote. On y parvient au moyen des bouteilles 22 et 25, qui sont à moitié remplies de potasse en liqueur et dépouillées d'acide carbonique par la chaux. L'air qui a servi à la combustion y est conduit par les tuyaux 20, 21, 23 et 24, et il y dépose le gaz acide carbonique qu'il contient. On n'a représenté dans cette figure, pour la simplifier, que deux bouteilles remplies de potasse en liqueur ; mais il en faut beaucoup davantage, et je ne crois pas qu'on puisse en employer moins de neuf. Il est bon de mettre dans la dernière de l'eau de chaux, qui est le réactif le plus sûr et le plus sensible pour reconnaître l'acide carbonique : si elle ne se trouble pas, on peut être assuré qu'il ne reste pas de gaz acide carbonique dans l'air, du moins en quantité sensible.

« Il ne faut pas croire que l'air qui a servi à la combustion, lorsqu'il a traversé les neuf bouteilles, ne contienne plus que du gaz azote ; il est encore mêlé d'une assez grande quantité de gaz oxygène qui a échappé à la combustion. On fait passer ce mélange à travers un sel déliquescent contenu dans le tube de verre 28 et 29, afin de le dépouiller des portions d'eau qu'il aurait pu dissoudre en traversant les bouteilles de potasse et d'eau de chaux. Enfin on conduit le résidu d'air à un gazomètre par le tuyau 29 et 30 ; on en détermine la quantité ; on en prend des échantillons, qu'on essaye par le sulfure de potasse, afin de savoir la proportion de gaz oxygène et de gaz azote qu'il contient. »

Depuis la publication des œuvres de Lavoisier par Dumas, laquelle renferme beaucoup de mémoires jusqu'alors inédits, les chimistes apprirent avec admiration que Lavoisier avait conçu et commencé à appliquer des méthodes fondées sur les mêmes principes et sur l'emploi des mêmes moyens, à peu près, que ceux d'aujourd'hui.

« Voici, à ce sujet, ce que dit Dumas :

« Lavoisier a fait le premier une véritable analyse organique, en brûlant le charbon, l'alcool ou les huiles dans des quantités d'oxygène ou d'air connues, et recueillant ou appréciant, par les volumes, l'acide carbonique et l'eau résultant de leur combustion.

« Mais ce procédé ne l'avait pas satisfait et il avait cherché à plusieurs époques de sa vie, sollicité par diverses circonstances et en particulier par son désir de contrôler, d'une manière décisive, l'équation de la fermentation alcoolique, à lui donner une forme plus pratique, sans en changer le principe.

« Au premier feuillet du dernier registre de laboratoire que Lavoisier ait laissé, on trouve écrit de sa main : *Tome treizième, du 20 mars au......* Quoique cette dernière date soit restée en blanc, le registre est complet, et les feuillets qui le terminent sont remplis par des observations qui vont jusqu'aux derniers jours d'octobre de la même année ; on y remarque les résultats suivants :

« I. — A la fin du registre et sur la garde, comme on a coutume de le faire pour des données d'un emploi fréquent, on trouve les détails, écrits de sa main, d'une expérience sur le rendement, en oxygène, de 4 livres d'oxyde rouge de mercure, qui ont fourni 5.960 pouces cubes de ce gaz.

« Soit, pour 1,958 gr. à peu près 118 litres. Si, comme il est probable, le gaz a été mesuré humide et à la température de 15° à 18°, on peut estimer qu'il devait peser 1 gr. 3 par litre.

« D'après cela l'oxyde rouge employé aurait contenu 92 de mercure et 8 d'oxygène pour 100, ce qui s'accorde avec sa composition connue.

« II. — Si l'on étudie ensuite ce registre, page à page, dans l'ordre des expériences et à leur date, on trouve d'abord une expérience sur l'*action des charbons enflammés dans le gaz oxygène*.

« III. — Ensuite, à la date du vendredi 18 avril 1788, une première expérience non terminée, qui avait pour objet de recueillir les produits de la combustion de 1.000 grains de sucre mêlés avec 10.000 grains d'oxyde rouge de mercure.

« Le mélange était placé dans une cornue. Les produits passaient : 1° dans un matras vide ; 2° dans un flacon renfermant de l'eau ; 3° *dans deux autres flacons renfermant de la potasse caustique liquide, pesés avec soin avant l'expérience et après, et dont l'augmentation de poids représentait le poids de l'acide carbonique produit par la combustion du sucre.* L'oxygène que le mercure avait abandonné étant connu, celui que l'acide carbonique renfermait l'étant également, on pouvait en déduire si l'hydrogène avait trouvé dans la matière même la quantité d'oxygène exactement nécessaire à sa conversion en eau, s'il en avait cédé au carbone ou bien s'il en avait pris à l'oxyde de mercure.

« Cette expérience, si elle avait été publiée au commencement du siècle, aurait été le point de départ de l'analyse organique élémentaire dans sa forme actuelle, par les pesées.

« IV. — Le mardi 22 avril elle fut répétée avec 500 grains de sucre et 5000 grains d'oxyde rouge de mercure. Tout le mercure se condensa dans le premier flacon ; le second ne changea pas de poids ; le troisième et le quatrième, où se trouvait la potasse liquide, gagnèrent 402 grains.

« D'après cela, le sucre, au lieu de fournir 42 pour 100 de carbone, n'en aurait donné que 22 ou 23 pour 100. L'analyse était donc inexacte, la quantité d'oxyde rouge de mercure employé étant insuffisante.

« V. — Lavoisier appliquait la même méthode à la combustion des principales résines : sandaraque, mastic, benjoin, gomme-laque, bdellium, galipot, élémi ; cherchant combien elles exigeaient d'oxyde rouge de mercure pour leur complète combustion.

« VI. — Il reprenait ensuite l'analyse du sucre et il cherchait à le brûler par l'oxyde de manganèse, après avoir déterminé la quantité d'oxygène que peut fournir cet oxyde.

« Il avait effectué la décomposition de son oxyde de manganèse, d'abord à une température voisine du rouge, maintenue pendant longtemps ; ensuite, à une température plus élevée. La première partie de l'opération lui avait fourni de l'azote, la dernière de l'oxygène. Cette expérience avait duré près de 24 heures.

« VII. — Il passe ensuite à l'emploi du chlorate de potasse ; il détermine la quantité d'oxygène que ce sel peut fournir ; il s'en sert pour brûler le carbone et pour contrôler ainsi, soit la composition de ce sel, soit celle de l'acide car-

bonique. Il trouve, ce qui est exact, que le chlorate de potasse fournit plus d'oxygène aux corps combustibles que le nitre.

« VIII. — Enfin il revient, le 25 mars 1788; sur la pesanteur spécifique de l'acide carbonique; il obtient ce gaz pur et sec en brûlant le charbon par l'oxyde rouge de mercure, et il le reçoit directement dans un ballon vide d'air, méthode que MM. Dumas et Boussingault ont retrouvée et fait adopter comme la seule qui puisse fournir des résultats exacts dans la détermination de la pesanteur spécifique de ce gaz.

« IX. — Enfin il étudie en même temps, avec un soin minutieux, la distillation de la corne et la combustion du charbon de corne; il se préparait sans doute à l'étude des prussiates.

« Il serait sans objet de donner ici le détail de ces diverses expériences, parfois incomplètes, toujours privées de quelques-uns des éléments de calculs nécessaires pour en tirer la conclusion.

« On a voulu seulement constater que dès 1788, non seulement les principes de l'analyse élémentaire des substances organiques, mais les méthodes pratiques qui la dirigent aujourd'hui étaient connus de Lavoisier. Il avait fait voir le premier que cette analyse s'effectue par leur combustion, c'est-à-dire par leur conversion en eau et en acide carbonique, au moyen d'une quantité d'oxygène exactement mesuré ou pesé. Il avait trouvé, en outre, les procédés d'exécution les plus pratiques et mis en usage les principales substances dont les chimistes actuels se servent en pareil cas aujourd'hui. »

C'est donc incontestablement à Lavoisier qu'il faut attribuer l'honneur d'avoir imaginé les procédés de l'*analyse organique élémentaire*, fondés sur le principe qui sert encore aujourd'hui dans nos analyses des substances organiques. Ce principe consiste, comme nous venons de le voir, à fournir à ces substances la quantité d'oxygène qui leur est nécessaire, pour les transformer, sous l'influence de la chaleur, en eau et en acide carbonique, et à doser ensuite ces éléments, ce qui donne la quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans la substance organique ternaire ; l'oxygène est dosé ensuite par différence.

Berthollet montra plus tard que les substances d'origine animale contiennent souvent de l'azote.

Le premier procédé qui a doté la chimie de notions précises sur la composition élémentaire des substances date de 1810 et est dû à Gay-Lussac et Thénard. Le principe de cette méthode consiste à brûler la substance par du chlorate de potasse, sel que l'on peut obtenir très pur et qui fournit par la chaleur seule une grande quantité d'oxygène.

« Lorsque nous avons conçu le projet de nous occuper de l'analyse des matières végétales, disent ces illustres chimistes, la première pensée qui s'est présentée à notre esprit, et celle à laquelle nous nous sommes arrêtés, a été de transformer, à l'aide de l'oxygène, les substances végétales et animales en eau, en acide carbonique et en azote.

« Il était évident que si nous pouvions parvenir à opérer cette transformation de manière à recueillir tous les gaz, cette analyse devenait d'une exactitude et d'une simplicité très grandes. Deux obstacles s'y opposaient : l'un était de brûler

complètement l'hydrogène et le carbone de ces substances. et l'autre était d'en faire la combustion en vaisseaux clos.

« On ne pouvait espérer de surmonter le premier qu'au moyen des oxydes métalliques qui cèdent facilement leur oxygène, ou qu'au moyen du muriate suroxygéné de potasse (chlorate de potasse). Quelques essais nous firent bientôt donner la préférence à ce sel qui réussit au-delà de nos espérances. Il n'était

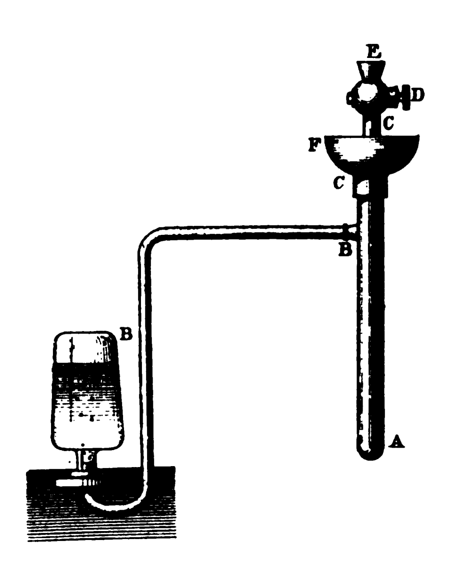


Fig. 78. — Appareil de Gay-Lussac et Thénard.

point, à beaucoup près, aussi facile de surmonter le second, car on ne pouvait point tenter la combustion dans une cornue pleine de mercure. Pour peu qu'on y eut brûlé de matière, la cornue eut été brisée ; il fallait donc trouver un appareil dans lequel on pût :

1° Brûler des portions de matières assez petites pour qu'il n'y eut point fracture de vases ;

2° Faire un assez grand nombre de combustions successives pour que les résultats fussent bien sensibles ;

3° En recueillir les gaz à mesure qu'ils seraient formés.

« C'est un appareil de ce genre que nous mettons sous les yeux de la Classe. Il est formé de trois pièces bien distinctes ; l'une est un tube de verre fort épais fermé à la lampe par son extrémité inférieure, ouvert au contraire par son extrémité supérieure, long d'environ 2 décimètres et large de 8 millimètres ; il porte latéralement à 5 centimètres de son ouverture, un très petit tube aussi de verre, qu'on y a soudé, et qui ressemble à celui qu'on adapterait à une cornue pour recevoir les gaz. L'autre pièce est une virole en cuivre dans laquelle on fait entrer

l'extrémité ouverte du grand tube de verre et avec laquelle on l'unit, au moyen d'un mastic qui ne fond qu'à 40°. La dernière pièce est un robinet particulier qui fait tout le mérite de l'appareil. La clé de ce robinet n'est pas trouée et tourne en tous sens, sans donner passage à l'air; on y a seulement pratiqué à la surface, et vers la partie moyenne, une cavité capable de loger un corps du volume d'un petit pois. Mais cette cavité est telle, qu'étant dans sa position supérieure, elle correspond à un petit entonnoir vertical qui pénètre dans la douille et dont elle forme en quelque sorte l'extrémité du bec, et que, ramenée dans sa position inférieure, elle communique et fait suite à la tige même du robinet qui est creuse et qui se visse à la virole. Ainsi lorsqu'on met de petits fragments d'une matière quelconque dans l'entonnoir, et qu'on tourne la clé, bientôt la cavité s'en trouve remplie, et la porte, en continuant à se mouvoir, dans la tige du robinet, d'où elle tombe dans la virole et de là au fond du tube de verre.

« Si donc cette matière est un mélange de muriate suroxygéné de potasse et de substance végétale, dans des proportions convenables, et si la partie inférieure du tube de verre est suffisamment chaude, à peine la touchera-t-elle, qu'elle s'enflammera vivement; alors la substance végétale sera détruite instantanément, et sera transformée en eau et en acide carbonique que l'on recueillera sur le mercure, avec le gaz oxygène excédant par le petit tube latéral.

« Pour exécuter facilement cette opération, on conçoit qu'il est nécessaire que la matière se détache toute entière de la cavité et tombe au fond du tube. A cet effet, on la met en petites boulettes, comme il sera dit tout à l'heure : on conçoit également qu'il est nécessaire de rechercher quelle est la quantité de muriate suroxygéné convenable pour brûler complètement la substance végétale. Il faut même avoir la précaution d'en employer au moins moitié plus que cette substance n'en exige, afin que la combustion en soit complète.

« Mais de toutes les recherches qui doivent précéder l'opération, la plus importante à faire, c'est l'analyse du muriate suroxygéné qu'on emploie; car c'est sur cette analyse que sont fondés en grande partie tous les calculs de l'expérience.

« Tout cela étant bien conçu, il sera facile d'entendre comment on peut faire l'analyse d'une substance végétale avec le muriate suroxygéné. On broie cette substance sur un porphyre avec le plus grand soin ; on y broie également le muriate suroxygéné; on pèse avec une balance très sensible des quantités de l'une et de l'autre, desséchées au degré de l'eau bouillante : on les mêle intimement ; on les humecte, on les moule en cylindres; on partage ces cylindres en petites portions, et on arrondit avec les doigts chacune d'elles, en forme de petites boules qu'on expose pendant un temps suffisant à la température de l'eau bouillante, pour les ramener au même point de dessiccation que l'étaient les matières primitives. Si la substance à analyser est un acide végétal, on la combine avec la chaux ou la baryte avant de la mêler avec le muriate suroxygéné; on analyse le sel qui en résulte, et on tient compte de l'acide carbonique qui reste uni à la base après l'expérience ; enfin si la substance à analyser contient quelques corps étrangers à sa nature, on en tient également compte.

« Ainsi, on sait donc rigoureusement qu'un poids donné de ce mélange re-

présente un poids connu de muriate suroxygéné et de la substance qu'on veut analyser.

« Maintenant, pour terminer l'opération, il ne s'agit plus que de porter le fond du tube au rouge-cerise ; d'en chasser tout l'air au moyen d'un certain nombre de boulettes qu'on ne pèse pas, et qu'on y fait tomber l'une après l'autre ; puis d'en décomposer de la même manière un poids exactement déterminé, et d'en recueillir soigneusement tous les gaz dans des flacons pleins de mercure et jaugés d'avance.

« Si tous ces flacons ont la même capacité, ils seront remplis de gaz par des poids égaux de mélange : et si on examine ces gaz, on les trouvera parfaitement identiques, preuve évidente de l'extrême exactitude de ce moyen d'analyse.

« On doit tenir le tube, pendant toute l'opération, au plus haut degré de chaleur qu'il peut supporter sans se fondre, afin que les gaz ne contiennent pas ou contiennent le moins possible de gaz hydrogène oxycarburé. Dans tous les cas, on doit en faire l'analyse sur le mercure. C'est une preuve à laquelle il est indispensable de les soumettre ; il suffit pour cela de les mêler avec le quart de leur volume d'hydrogène, et d'y faire passer une étincelle électrique. Comme ils renferment un grand excès d'oxygène, l'hydrogène qu'on ajoute et dont on tient compte, brûle ainsi que tout l'hydrogène oxycarburé qu'ils peuvent contenir, et on acquiert ainsi la certitude qu'ils ne sont plus formés que d'acide carbonique et d'oxygène dont on opère la séparation par la potasse.

« Mais cette nécessité d'élever fortement la température oblige d'une autre part à prendre quelques précautions pour que le robinet ne s'échauffe pas. On fait passer dans cette vue le tube de verre à travers une brique, où on l'assujettit avec du lut de terre, ce qui a l'avantage de donner en même temps de la solidité à l'appareil ; et on soude, en outre, à la tige du robinet, un petit cylindre creux dans lequel on met de l'eau, ou mieux encore de la glace.

« On a donc ainsi toutes les données nécessaires pour connaître la proportion des principes de la substance végétale : on sait combien on a brûlé de cette substance, puisqu'on en a le poids à un demi-milligramme ; on sait combien il a fallu d'oxygène pour la transformer en eau et en acide carbonique, puisque la quantité en est donnée par la différence qui existe entre celle contenue dans le muriate suroxygéné et celle contenue dans les gaz ; enfin, on sait combien il s'est formé d'acide carbonique, et on calcule combien il a dû se former d'eau.

« En suivant le même ordre d'analyse, on parvient également à déterminer la proportion des principes constituants de toutes les substances animales. Mais comme ces substances contiennent de l'azote, et qu'il y aurait formation de gaz acide nitreux, si on employait un excès de muriate suroxygéné pour les brûler, il ne faut en employer qu'une quantité suffisante pour les réduire complètement en acide carbonique, hydrogène oxi-carburé, et azote, dont on fait l'analyse dans l'eudiomètre à mercure, par les méthodes ordinaires, et de laquelle on conclut exactement celle de la substance animale elle-même. »

A l'aide de cette méthode, qui cependant présente dans la pratique de graves

inconvénients, Gay-Lussac et Thénard ont analysé un grand nombre de substances organiques, et la plupart des nombres qu'ils trouvèrent ainsi n'ont pas été corrigés depuis. Un peu plus tard, Gay-Lussac proposa de substituer le bioxyde de cuivre au chlorate de potasse, pour effectuer la combustion de la matière organique. Calciné seul, l'oxyde noir de cuivre ne perd pas d'oxygène à la température de la combustion, mais il cède facilement à chaud son oxygène à la matière organique à laquelle il est mélangé. Avec les matières ternaires, il se forme de l'eau et de l'acide carbonique. Gay-Lussac recueillait, dans un dosage spécial, l'hydrogène sous forme d'eau dans un tube contenant une matière avide d'humidité ; dans une seconde expérience, il recueillait l'acide carbonique gazeux dans une cloche reposant sur le mercure.

La méthode d'analyse des substances organiques suivie aujourd'hui, dans les détails de laquelle nous n'entrerons pas, repose sur les principes précédents; elle consiste à convertir le carbone en acide carbonique, et l'hydrogène en eau, au moyen de l'oxyde noir de cuivre en excès. Mais Liebig y a introduit une modification importante : l'acide carbonique provenant de la combustion, au lieu d'être déterminé en volume, est obtenu par la pesée, en raison de l'augmentation de poids d'un tube à boules, dit *tube de Liebig*, et contenant une dissolution de potasse. Le poids de l'acide carbonique ainsi obtenu fait connaître la quantité de carbone contenue dans la matière analysée; l'hydrogène est déterminé, dans la même opération, d'après le poids de l'eau fixée dans un tube taré qui contient une matière désséchante. Le poids de l'oxygène est obtenu par différence. L'emploi du tube de Liebig a beaucoup simplifié les manipulations de l'analyse organique.

La méthode employée aujourd'hui pour le dosage de l'azote en volume est due à Dumas : elle est fondée sur ce fait que, dans la combustion d'une matière azotée par l'oxyde de cuivre, l'azote se dégage, presque totalement, à l'état libre avec la vapeur d'eau et l'acide carbonique; si les gaz passent sur une colonne de cuivre chauffé, le métal décompose les composés oxygénés de l'azote qui ont pu prendre naissance, de sorte que l'azote peut en définitive être dosé en volume après l'absorption de l'acide carbonique, si on a eu préalablement le soin de se débarrasser de l'air contenu dans l'appareil.

Mais l'azote des matières organiques peut également être dosé par pesée, après sa conversion en ammoniaque. Ce procédé, dû à Will et Varrentrapp, est fondé sur l'action des hydrates alcalins sur les matières azotées à haute température. L'eau de ces hydrates est décomposée : l'oxygène oxyde le carbone et il se produit des carbonates alcalins, tandis que l'hydrogène se combine avec l'azote pour former de l'ammoniaque. Mais comme les hydrates alcalins entreraient facilement en fusion et attaqueraient le verre, on leur a substitué la chaux sodée, obtenue en calcinant deux parties de chaux éteinte avec une dissolution de une partie de soude caustique. L'ammoniaque qui a pris naissance est recueillie dans un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique. La liqueur du tube est ensuite évaporée à sec, après l'addition d'un léger excès de bichlorure de platine; on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, on dessèche le résidu à l'étuve et on pèse le chlorure double de platine et d'am-

monium ; du poids trouvé, on déduit celui de l'ammoniaque, et, par suite, celui de l'azote.

M. Péligot a simplifié le procédé de Will et Varrentrapp, en employant des liqueurs titrées. Au lieu de recueillir l'ammoniaque formée dans l'acide chlorhydrique, il la reçoit dans un volume connu d'acide sulfurique titré. Après la combustion on détermine la quantité d'acide sulfurique qui reste libre, et l'on a par différence la quantité de cet acide qui a été saturée par l'ammoniaque. On en déduit par le calcul la quantité d'ammoniaque, et par suite, le poids de l'azote contenu dans la substance analysée.

DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

Pendant longtemps, c'est-à-dire jusqu'à nos jours, on a cru, comme nous l'avons déjà dit, qu'une barrière infranchissable était dressée entre la chimie organique et la chimie minérale, et que les êtres organisés étaient affranchis des lois qui régissent les corps bruts, que les métamorphoses de leur matière constitutives obéissaient à des forces spéciales et opposées à celles de la matière minérale. Aussi croyait-on impossible la production artificielle des matières organiques. « En chimie organique, dit à ce sujet M. Berthelot, l'analyse procède par deux degrés successifs; d'abord les principes immédiats, puis les éléments. Elle commence par démontrer que les êtres vivants sont formés par l'association et le mélange d'un nombre immense de principes immédiats définis, très peu stables, très facilement altérables sous l'influence de la chaleur et des agents ordinaires de la chimie minérale. Ces principes si nombreux résultent presque tous de l'union de quatre éléments fondamentaux : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote Opposez ce petit nombre des éléments des matières organiques à la multitude des principes immédiats qui en sont composés et au peu de stabilité de ces principes, et vous comprendrez aussitôt quelles difficultés s'opposent à la synthèse des matières organiques, et comment cette synthèse, envisagée d'une manière générale, est demeurée si longtemps controversée. Cependant la nature la réalise tous les jours sous nos yeux : chaque jour nous voyons les végétaux former leurs principes immédiats avec les éléments de l'eau et de l'acide carbonique, et les animaux engendrer de nouveaux principes par la métamorphose de ceux que les végétaux ont produits de toutes pièces.

« Serait-il donc vrai que l'organisation exerce quelque influence sur les affinités chimiques exercées dans son sein, qu'elle seule ait la vertu de déterminer ces synthèses naturelles, opérant par des forces différentes de celles auxquelles a recours la chimie minérale ?

« Buffon avait émis, au siècle dernier, une opinion encore plus radicale : il supposait qu'il existe une matière organique animée, universellement répandue dans les substances végétales et animales. Mais cette opinion fut renversée le jour ou l'on démontra que les éléments chimiques des êtres organisés sont les mêmes que les éléments chimiques des êtres minéraux.

« A cette première conception, grossière dans sa subtilité même, on substitua bientôt celle d'une action propre de la force vitale, intervenant pour modifier le jeu des affinités chimiques. Cette idée commença à être ébranlée, le jour où Wöhler, en 1828, reproduisit artificiellement l'urée, c'est-à-dire un des principes immédiats les plus importants des animaux ».

Cette première synthèse d'une substance organique est trop intéressante pour que nous ne reproduisions pas ici les principaux passages de la note de Wöhler sur la *Formation artificielle de l'urée* parue dans les *Annales de chimie*, en 1828.

« J'ai annoncé, dit Wöhler, dans une précédente notice, que par l'action du cyanogène sur l'ammoniaque liquide, outre plusieurs autres produits, il se forme de l'acide oxalique et une substance blanche cristalline, que l'on obtient aussi toutes les fois que l'on cherche à combiner, par exemple, l'acide cyanique avec l'ammoniaque par double décomposition. Ayant reconnu que par la purification de cette matière elle paraissait changer de nature et donner naissance à un nouveau produit, mon attention fut de nouveau attirée sur ce sujet, et j'obtins le résultat inattendu, que, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, il se produit de l'urée : fait d'autant plus remarquable qu'il offre un exemple de la formation artificielle d'une matière organique, et même de nature animale, au moyen de principes inorganiques.

« J'ai déjà annoncé précédemment que l'on obtient plus facilement la substance blanche cristalline mentionnée plus haut en décomposant le cyanate d'argent par une dissolution de sel ammoniac, ou le cyanate de plomb par l'ammoniaque liquide. J'ai préparé, par le dernier procédé, la quantité nécessaire à mes recherches; j'ai obtenu cette matière en cristaux incolores, transparents, formant de petits prismes à quatre faces, rectangulaires et sans pointement prononcé.

« La potasse ou la chaux ne dégagent de cette matière aucune trace d'ammoniaque; et avec les acides, elle ne présente pas entièrement les phénomènes de la décomposition, si facile à observer, des cyanates, particulièrement le dégagement de l'acide carbonique et de l'acide cyanique : elle ne précipite pas non plus, comme le fait un véritable cyanate, les sels de plomb et d'argent, et ne peut par conséquent contenir ni acide cyanique ni ammoniaque. Comme j'ai trouvé que, par la dernière manière de l'obtenir, il ne se formait aucun autre produit, et que l'oxyde de plomb était séparé pur, j'imaginai qu'il pouvait se former, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, une substance organique et peut-être un principe semblable à une base salifiable végétale. J'ai fait quelques recherches, sous ce point de vue, sur l'action des acides sur ce corps cristallisé; mais il se comporte avec eux d'une manière indifférente, à l'exception de l'acide nitrique, qui forme aussitôt dans la dissolution concentrée de cette matière un précipité en écailles brillantes. Après avoir été purifiés par plusieurs cristallisations, ces cristaux montraient un caractère très acide; et j'étais déjà porté à les prendre pour un acide particulier, lorsque je trouvai que par la neutralisation avec les bases, ils donnaient des nitrates, desquels on pouvait séparer par l'alcool la matière cristalline avec tous les caractères qu'elle avait avant l'action de l'acide nitrique. Cette similitude de résultats avec ceux que donne l'urée m'engagea à faire des

essais comparatifs sur l'urée parfaitement pure, séparée de l'urine; il en est résulté, de la manière la plus évidente, que l'urée et ce corps cristallin, ou le cyanate d'ammoniaque, si on peut l'appeler ainsi, sont des matières absolument identiques ».

Malgré cette preuve éclatante de la non-intervention d'une force particulière, dite vitale, dans la formation des composés organiques, les chimistes n'en persistèrent pas moins à croire à son existence. Ils pensaient que la synthèse de l'urée, matière qui ne diffère du carbonate d'ammoniaque que par les éléments de l'eau, et qui, par conséquent, se rapproche beaucoup par sa composition des substances minérales, devait être regardée comme un fait exceptionnel, ne prouvant pas la possibilité de créer artificiellement les substances organiques.

Ainsi, en 1849, Berzélius, sans nier d'une manière formelle la possibilité de reproduire synthétiquement les composés organiques, admettait cependant que ces derniers différaient essentiellement des composés minéraux. « Dans la nature vivante, disait-il, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique... Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clef de la théorie de la chimie organique; mais cette théorie est tellement cachée, que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins, quant à présent. » Et il ajoutait, faisant allusion à la reproduction de l'urée et à quelques travavaux plus récents : « Quand même nous parviendrions avec le temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs substances d'une composition analogue à celle des produits organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte pour que nous puissions espérer produire des corps organiques, comme nous réussissons dans la plupart des cas à confirmer l'analyse des corps inorganiques en faisant leur synthèse ». Quelques années auparavant Gerhardt avait écrit, dans un sens analogue, « que la formation des matières organiques dépendait de l'action mystérieuse de la force vitale, action opposée, en lutte continuelle avec celles que nous sommes habitués à regarder comme la cause des phénomènes chimiques ordinaires ». Et en parlant de sa classification, il disait : « Je démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse ; que la force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques ».

Aujourd'hui la synthèse d'une multitude de composés naturels, même très complexes, est un fait accompli. C'est à M. Berthelot, qui a établi des méthodes générales de synthèse, que revient la gloire d'avoir démontré par des expériences décisives l'identité des lois qui régissent la formation des substances minérales et des substances organiques.

La synthèse en chimie organique procède par deux voies différentes : elle peut former les principes immédiats en combinant graduellement leurs éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote, ou bien prendre pour point de départ les mêmes éléments complètement oxydés, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique. Elle imite, dans ce dernier cas, la nature végétale, quoiqu'en suivant des procédés différents.

Ainsi M. Berthelot effectue directement la combinaison du carbone avec l'hy-

drogène, en dirigeant un courant de ce gaz sur du carbone porté à l'incandescence par le passage de l'arc électrique. Sous la double influence de la chaleur et de l'électricité, les éléments se combinent, et il en résulte de l'acétylène C^4H^2:

$$C^4 + H^2 = C^4 H^2$$

En effet, si l'on fait passer le gaz à travers une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, il se forme un précipité rouge caractéristique d'acétylure de cuivre.

L'acétylène, ainsi formé, peut s'unir à l'hydrogène naissant, et même à l'hydrogène libre, pour produire le gaz oléfiant C^4H^4 :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Le gaz oléfiant, dans les conditions de l'état naissant, mis en présence de l'eau, engendre de l'alcool $C^4H^6O^2$:

$$C^4 H^4 + H^2 O^2 = C^4 H^6 O^2.$$

L'alcool, à son tour, peut donner naissance à une foule d'autres composés.

Mais on peut suivre une autre marche que celle que nous venons d'indiquer; elle consiste à prendre, comme point de départ, l'eau et l'acide carbonique. En changeant l'acide carbonique, C^2O^4, en oxyde de carbone par le fer métallique chauffé au rouge, on peut combiner cet oxyde de carbone avec les éléments de l'eau, en le mettant en contact prolongé avec une dissolution de potasse ou de baryte.

On obtient ainsi du formiate de potasse ou de baryte :

$$C^2O^2 + BaO.\ HO = C^2HBaO^4.$$

Si on chauffe ce formiate de baryte, il se décompose et forme, avec une partie du carbone, du carbonate de baryte, tandis que l'autre partie s'unit à l'hydrogène pour constituer le gaz des marais :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + 2\,(C^2O^4.2BaO) + C^2O^4,$$

En oxydant le gaz des marais, on peut le changer en alcool méthylique $C^2 H^4 O^2$, lequel devient le point de départ d'un grand nombre d'autres formations.

On peut obtenir, par des méthodes analogues, les principaux carbures d'hydrogène; ceux-ci deviennent à leur tour le point de départ de la synthèse des alcools. Avec le gaz oléfiant et les éléments de l'eau, on forme l'alcool ordinaire; avec le propylène et les éléments de l'eau, on forme l'alcool propylique, etc.

Ces deux méthodes générales ont donc permis à M. Berthelot de réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène et des alcools, composés les plus caractéristiques parmi les composés organiques et n'ayant point d'analogues en chimie minérale. Ces produits, une fois obtenus, servent d'origine à toutes les autres formations.

En effet, au moyen des alcools et des carbures, on peut former une multitude d'autres composés, tels que les aldéhydes, qui comprennent la plupart des huiles essentielles oxygénées, et les acides organiques.

En combinant les alcools et les carbures d'hydrogène avec les acides, on obtient les éthers composés.

Les alcools, les aldéhydes et les acides combinés avec l'ammoniaque donnent naissance, à leur tour, aux substances quaternaires, c'est-à-dire aux amides et aux alcalis.

« La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans que l'on puisse assigner de limites à ses progrès. Si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des composés organiques, depuis les corps que l'on sait produire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée, que l'on puisse redouter, avec quelque apparence de certitude, de trouver infranchissable.

« On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur la même base expérimentale que la chimie minérale.

« Dans ces deux sciences, la synthèse aussi bien que l'analyse résultent du jeu des mêmes forces appliquées aux mêmes éléments ». (Berthelot).

Avant les méthodes générales de synthèse instituées par M. Berthelot, qui ont permis de produire artificiellement un nombre considérable de substances organiques, on ne connaissait guère que quelques réactions synthétiques, parmi lesquelles celle de l'urée était la plus connue. Le nombre des synthèses effectuées aujourd'hui est considérable ; elles comprennent les principaux carbures : acétylène, gaz oléfiant, gaz des marais, benzine, naphtaline, etc. ; les alcools fondamentaux : alcool ordinaire, alcool méthylique, glycol, glycérine ; les éthers et les corps gras qui en dérivent ; les aldéhydes, tels que l'essence d'amandes amères, l'essence de cannelle, le camphre, etc. ; les acides formique, acétique, butyrique, oxalique, malique, tartrique, citrique, etc. ; les matières azotées neutres ou alcalines les plus diverses ; les matières colorantes, tant naturelles (alizarine, indigo) qu'artificielles (produits du goudron de houille), etc.

La synthèse des substances organiques a non seulement rendu d'immenses services à la science et à l'industrie, mais elle a encore une haute portée philosophique ; c'est elle en effet, qui a fait la plus large brèche à la théorie de la *force vitale*.

Les radicaux organiques et la théorie des substitutions. — M. Schorlemmer, membre de la Société royale de Londres, a résumé d'une façon remarquable, dans son *Origine et développement de la Chimie organique*, l'histoire de la théorie des radicaux organiques et celle des substitutions ; nous lui demandons l'autorisation de reproduire ici cet intéressant chapitre.

« En 1832, lorsque Wöhler et Liebig publièrent leurs recherches classiques sur le radical de l'acide benzoïque, Berzélius déclara qu'un jour nouveau allait luire sur la chimie organique. Les deux grands chimistes allemands étaient ar-

rivés, en effet, à la conclusion que l'essence des amandes amères et l'acide benzoïque, que l'on obtient par oxydation de cette essence, ainsi qu'une série d'autres corps résultant des précédents par des réactions très simples, possèdent tous un même terme, un même groupe d'atomes. C^7H^5O, que l'on peut regarder comme un « élément composé. » Ils donnaient à ce radical particulier le nom de *benzoyle* (la terminaison *yle* est formée du grec ὕλη ; substance, matière). Un radical composé contenant de l'oxygène ! Cette découverte allait produire une révolution dans les idées. L'oxygène, qui, depuis Lavoisier, avait rempli un rôle tout à fait spécial, se dépouillait ainsi de sa gloire et tombait au même rang que les autres éléments.

« Berzélius, oubliant un instant ce qu'il avait déclaré quinze ans auparavant, applaudit à la découverte du radical oxygéné. Il créa même des noms en son honneur, et proposa de l'appeler *proïne* (de πρωί, au point du jour), ou *orthrine* (de ὄρθρος, l'aube).

« La théorie des radicaux composés venait de prendre un nouvel essor (1).

(1) Cette théorie avait pris, en effet, naissance déjà depuis quelque temps.

En 1815, Gay-Lussac trouva que le poids spécifique de la vapeur d'alcool est égal à la somme des poids spécifiques de la vapeur d'eau et du gaz oléfiant, et que celui de l'éther est égal au poids spécifique de la vapeur d'eau, plus deux fois celui du gaz oléfiant ; et que, par conséquent, il était permis de supposer que l'eau et le gaz oléfiant étaient les principes constituants de l'alcool et de l'éther. L'année suivante, Robiquet et Colin remarquèrent que l'éther chlorhydrique, qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool pouvait être considéré comme une combinaison de cet acide avec le gaz oléfiant.

Ces idées furent développées plus tard par Dumas et Boullay (*Annales de chimie*, 1828). Ils montrèrent que beaucoup d'autres dérivés de l'alcool pouvaient recevoir une interprétation analogue, et être considérés comme composés de gaz oléfiant et d'autres groupes d'atomes, qu'on pouvait par conséquent les comparer aux combinaisons ammoniacales. Le tableau ci-dessous est emprunté à leur mémoire :

Nom du composé	Base	Acide	Eau
Hydro-chlorate d'ammoniaque	AzH^3	$2HCl$	
Hydro-chlorate d'hydrogène bicarboné (éther hydrochlorique).	$2H^2C^2$	$2HCl$	
Hydriodate d'ammoniaque	AzH^3	$2HI$	
Hydriodate d'hydrog. bi-carboné (éther hydriodique)	$2H^2C^2$	$2HI$	
Hypo-nitrite d'ammoniaque hydraté	$2AzH^3$	$AzAz$	HH
Hypo-nitrite d'hydrogène bicarboné (éther nitrique)	$4H^2C^2$	$AzAz$	HH
etc.			

Dumas et Boullay étendaient en même temps leur manière de voir, non seulement à tous les dérivés de l'alcool, mais encore à d'autres combinaisons, telles que le sucre de raisin, dont la décomposition par la fermentation en alcool et acide carbonique semblait indiquer une constitution analogue à celle du bicarbonate d'ammoniaque :

Sucre de raisin	$C^2H^4CO^2H^2O$
Bicarbonate d'ammoniaque	$AzH^3CO^2H^2O$

Après s'être opposé à cette théorie, Berzélius finit par l'adopter et donna au groupe C^2H^4 le nom d'*éthérine*.

Cependant cette théorie de l'éthérine, qui est la première tentative faite pour embrasser dans une vue d'ensemble un grand nombre de corps organiques, ne rencontra pas un accueil très favorable, et on ne chercha pas à l'étendre à d'autres groupes de corps organiques, ce qui du reste aurait été bien difficile à cette époque.

Elle a dû son développement ultérieur à Liebig et Berzélius. Ces deux savants n'admettaient pas, avec MM. Dumas et Boullay, que l'alcool et ses dérivés renfermassent le gaz oléfiant comme radical immédiat. Mais ils n'étaient pas non plus entièrement d'accord ; en effet, tandis que Berzélius représentait l'alcool et l'éther comme les oxydes de deux radicaux différents, Liebig, dans un mémoire qui forme en quelque sorte le fondement de la théorie des radicaux composés, telle qu'elle fut adoptée plus tard par la plupart des chimistes, montra que ces deux combinaisons ont le même radical. Liebig nomma ce radical *éthyle ;* l'éther était l'oxyde d'éthyle, l'alcool en était l'oxyde hydraté. Cette hypothèse permettait de regarder de même l'éther chlorhydrique, l'éther iodhydrique et l'acide sulfovinique, comme une sorte de sels de l'éthyle ; dès lors toutes ces combinaisons étaient comparables aux sels correspondants du potassium. On admit également que les autres alcools étaient aussi les oxydes hydratés de radicaux composés hydrocarbonés. Liebig entrevit même la possibilité d'isoler ces radicaux hypothétiques par l'action du potassium sur leurs iodures ou leurs chlorures.

« On sait que les alcools se transforment par l'oxydation en acides monobasiques ; l'alcool méthylique ou esprit de bois CH^4O fournit de l'acide formique CH^2O^2, et l'alcool éthylique ou esprit de vin C^2H^6O donne de l'acide acétique $C^2H^4O^2$. Liebig admit que ces deux acides avaient une constitution analogue à celle de l'acide benzoïque, et qu'ils contenaient les radicaux CHO et C^2H^3O. Mais Berzélius n'était pas de cet avis ; en 1833, déjà, il était revenu à ses anciennes idées. Suivant lui, le benzoyle, C^7H^5O, tout en se comportant comme un corps simple, était en réalité l'oxyde d'un radical composé, et pouvait, comme les oxydes de degré inférieur, se combiner à plus d'oxygène pour former un acide ; pour les mêmes raisons, il fallait admettre que le véritable radical de l'acide formique était le *formyle* CH, et celui de l'acide acétique l'*acétyle* C^2H^3. Liebig adopta cette manière de voir, parce qu'elle permettait de grouper autour d'un centre commun un certain nombre de combinaisons.

« Regnault avait trouvé, en effet, en 1835, que, sous l'action de la potasse alcoolique, la liqueur des Hollandais, ou chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$ est convertie en un corps C^2H^3Cl. Liebig fit, à peu près en même temps, la découverte de l'aldéhyde C^2H^4O, qui, à l'oxydation, se transforme facilement en acide acétique. Le composé de Regnault pouvait, dès lors, se regarder comme du chlorure « d'*acétyle* » qui en se combinant à l'acide chlorhydrique donnait du chlorure d'éthylène ; l'aldéhyle et l'acide acétique devenaient de même les hydrates de deux différents oxydes d' « acétyle ».

« Le chloroforme $CHCl^3$, découvert aussi par Liebig, apparaissait maintenant comme un trichlorure de « formyle » ; à l'appui de cette idée, il montra que, par l'action des alcalis, il est transformé en acide formique, et qu'il y a par conséquent entre ces deux composés des relations analogues à celles qui existent entre le trichlorure de phosphore et l'acide phosphoreux.

« M. Dumas, ayant eu une entrevue avec Liebig en 1837, fut converti à ses idées, et une note signée de leurs deux noms, parut peu après dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences. Avec trois ou quatre éléments, disaient-ils,

la nature forme le nombre immense des combinaisons organiques. Ces éléments s'unissent d'abord pour former des composés jouissant de toutes les propriétés des éléments : ce sont les radicaux. Tantôt ils jouent le rôle du chlore ou de l'oxygène ; tantôt, au contraire, celui des métaux. Les radicaux sont les véritables corps élémentaires de la chimie organique. Le cyanogène, le benzoyle, l'éthyle, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, carbone, hydrogène, etc., car ces derniers n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu. Les auteurs terminaient en déclarant qu'ils s'étaient imposé le devoir de découvrir de nouveaux radicaux et de les étudier, comptant dans cette tâche difficile sur le concours des jeunes chimistes (1).

(1) On comprend facilement, disent Dumas et Liébig dans leur note *sur l'état actuel de la chimie organique* présentée le 23 octobre 1837 à l'Académie des sciences, qu'avec les cinquante-quatre éléments reconnus on puisse, à l'aide d'un très petit nombre de lois de combinaisons et en formant tous les composés binaires ou tous les sels possibles, donner naissance non seulement à tous les composés connus dans le règne inorganique, mais faire naître, en outre, un très grand nombre de composés analogues.

« Mais comment appliquer avec quelque succès de telles notions à la chimie organique ? Là on ne rencontre pas moins d'espèces que dans la chimie minérale, et elles n'y sont pas moins diverses.

Là pourtant, au lieu de cinquante-quatre éléments, on n'en rencontre guère plus de trois ou quatre dans le plus grand nombre de composés connus. En un mot, comment, à l'aide des lois de la chimie minérale, peut-on expliquer, classer les êtres si variés qu'on retire des corps organisés et qui presque tous sont formés seulement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, éléments auxquels l'azote vient s'ajouter quelquefois ?

« C'est là une grande et belle question de philosophie naturelle, une question bien faite pour exciter au plus haut degré l'émulation des chimistes ; car, une fois résolue, les plus beaux triomphes étaient promis à la science. Les mystères de la végétation, les mystères de la vie animale allaient se dévoiler à nos yeux ; nous allions saisir la clef de toutes ces modifications de la matière, si promptes, si brusques, si singulières, qui se passent dans les animaux et les plantes ! bien plus, nous allions trouver les moyens de les imiter dans nos laboratoires.

« Eh bien ! nous ne craignons pas de le dire, ce n'est pas de notre part une assertion émise à la légère : cette grande et belle question est aujourd'hui résolue ; il reste seulement à dérouler toutes les conséquences que sa solution entraîne.

« Et certes, si, avant que l'expérience eût ouvert cette nouvelle route, on eût demandé à quelque chimiste son opinion sur la nature des substances organiques, quelque grand qu'eût été son génie, il n'eût rien imaginé, on peut en être sûr, qui fût digne d'être mis en comparaison avec ces lois simples, régulières et si belles, que l'expérience nous a dévoilées depuis quelques années.

« En effet, pour produire avec trois ou quatre éléments des combinaisons aussi variées et plus variées peut-être que celles qui composent le règne minéral tout entier, la nature a pris une voie aussi simple qu'inattendue ; car avec des éléments elle a fait des composés qui jouissent de toutes les propriétés des corps élémentaires eux-mêmes.

« Et c'est là tout le secret de la chimie organique, nous en sommes convaincus.

« Ainsi, la chimie organique possède des éléments à elle qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène dans la chimie minérale, qui tantôt, au contraire, jouent le rôle des métaux. Le cyanogène, l'amide, la benzoïle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, carbone, hydrogène, oxygène, azote, éléments qui n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu.

« Ainsi s'ouvrit d'une manière toute pacifique l'ère nouvelle annoncée par Berzélius; mais, déjà, le ciel était gros de nuages, et un orage violent ne pouvait tarder à éclater.

« En effet, tandis que Liebig, fidèle comme Berzélius, à la théorie des radicaux, arrivait à définir la chimie organique « la chimie des radicaux composés », M. Dumas était conduit par ses expériences à des conceptions toutes différentes et qui lui parurent incompatibles avec cette même théorie.

« La théorie des radicaux était, dans son principe, absolument dualistique. Comme les combinaisons de la chimie organique, toutes les combinaisons organiques étaient supposées binaires, avec cette seule différence que, dans ces dernières, le rôle des éléments de la chimie minérale était rempli par les radicaux composés. C'est ce que montrent bien les lignes suivantes écrites par Liebig en 1838 :

« A mesure qu'une science se développe, les recherches du moment fournis-
« sent certaines relations générales qui se transforment et se perfectionnent à
« chaque instant, grâce à de nouvelles découvertes ; on s'applique à classer les
« nouveaux faits, à trouver le fil qui les relie les uns aux autres. Nos théories
« sont l'expression des idées du moment. Les faits seuls sont vrais, mais la
« manière dont nous les coordonnons n'approche que plus ou moins de la
« vérité.

« Toute conception relative à la constitution d'un composé exige naturelle-
« ment une connaissance positive des proportions pondérales suivant lesquel-
« les ses éléments sont combinés ; il importe de savoir avant tout quelle quan-
« tité ce composé contient de chaque élément.

« Cependant il arrive très souvent que deux ou plusieurs corps de propriétés
« dissemblables diffèrent si peu l'un de l'autre dans leur composition que l'im-
« perfection de nos méthodes analytiques nous laisse dans une incertitude com-
« plète sur le nombre d'atomes de chaque élément contenus dans chacun d'eux.
« Ainsi, il a fallu créer une méthode d'investigation entièrement nouvelle, à la-
« quelle la chimie inorganique n'a recours qu'exceptionnellement et qui con-
« siste soit à combiner la substance avec une autre substance de composition
« connue, soit à la résoudre en deux ou trois autres corps. Si la quantité et la
« composition des produits que l'on obtient est dans un rapport déterminé avec

« Pour nous, la chimie minérale embrasse tous les corps qui résultent de la combinaison directe des éléments proprement dits.

« La chimie organique, au contraire, doit réunir tous les êtres formés par des corps composés fonctionnant comme le feraient des éléments. Dans la chimie minérale les radicaux sont simples ; en chimie organique les radicaux sont composés : voilà toute la différence. Les lois de combinaison, les lois de réaction sont d'ailleurs les mêmes dans les deux branches de la chimie.

« Telle que nous la concevons, la chimie organique nous présente donc des radicaux qui jouent le même rôle que les métaux, d'autres auxquels appartiennent un rôle analogue à celui de l'oxygène, du chlore, du soufre, etc. Ces radicaux se combinent entre eux ou avec des élément proprements dits, et donnent ainsi naissance, au moyen des lois les plus simples de la chimie minérale, à toutes les combinaisons organiques. Découvrir ces radicaux, les étudier, les caractériser, telle a été, depuis dix ans, notre étude de chaque jour ».

« la quantité et la composition de la substance primitive, la vraie composition « de cette dernière ne laisse plus aucun doute. On suit ainsi la voie du mathé- « maticien ; on essaie de déterminer par des équations une valeur inconnue.

« Quant à la manière dont les éléments sont combinés entre eux, elle n'est in- « diquée que rarement par les équations. Pour la découvrir, la chimie minérale « nous donne des règles bien définies et infaillibles. Aussi, soumettons-nous le « composé organique à certaines réactions semblables à celles que subirait dans « les mêmes conditions un corps inorganique analogue, et, suivant qu'il se « comporte ou non comme ce dernier, nous en concluons qu'il a une constitu- « tion pareille ou différente. Ainsi l'on compare, sous le rapport de la compo- « sition et du caractère chimique, les diverses combinaisons que forme un « corps organique avec une substance connue, douée de propriétés analogues. « Or, c'est en suivant cette voie que les chimistes sont arrivés à découvrir cer- « tains composés qui persistent, sans subir aucun changement, à travers toute « une série de combinaisons, qui peuvent être remplacés par des corps sim- « ples, qui forment avec tel ou tel corps simple des combinaisons où celui-ci « peut être remplacé par d'autres éléments, des composés, en un mot, qui, dans « leurs combinaisons, tiennent lieu et place de corps simples, jouent le rôle d'é- « léments. Voilà comment a pris naissance l'idée de radicaux composés.

« Ainsi nous considérons le cyanogène comme un radical : 1° parce qu'il est « le principe invariable d'une série de combinaisons ; 2° parce qu'il peut y être « remplacé par d'autres corps simples ; 3° parce que, dans ses combinaisons « avec un corps simple, on peut remplacer ce dernier par des équivalents d'au- « tres corps simples.

« Pour qu'un groupe d'atomes puisse être regardé réellement comme un ra- « dical composé, il doit satisfaire au moins à deux de ces conditions caracté- « ristiques. »

« Remarquons en passant que cette définition classique que donne Liebig d'un radical composé a conservé toute sa valeur.

« La théorie des radicaux était entièrement fondée sur le dualisme électro-chimique. Les éléments de la chimie minérale ayant été divisés en électro-négatifs (oxygène, halogènes) et électro-positifs (hydrogène, métaux), les radicaux furent divisés, de même, en radicaux négatifs ou formant des acides, et radicaux positifs, ou formant des bases.

« Or, cette théorie, qui avait été fondée par Berzélius, se heurta à de grands obstacles lorsqu'elle tenta d'expliquer certaines découvertes dues principalement à des chimistes français. Nous voulons parler d'une série de composés remarquables obtenus par l'action du chlore sur les substances organiques.

« Déjà en 1815, Gay-Lussac avait observé que l'acide cyanhydrique est converti par le chlore en acide chlorocyanique (chlorure de cyanogène), son hydrogène étant complètement remplacé par cet élément. Il avait trouvé plus tard que la cire d'abeilles que l'on blanchit au moyen du chlore perd de l'hydrogène et prend en même temps un volume de chlore tout à fait égal à celui de l'hydrogène enlevé. Faraday avait remarqué en 1821 que le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) $C^2H^4Cl^2$ est converti par l'action prolongée du chlore

en un sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, et que, pour chaque volume de chlore qui se combine, il se sépare un égal volume d'hydrogène. Enfin, par leurs recherches sur les combinaisons du benzoyle, Wöhler et Liebig avaient montré qu'un atome d'hydrogène de l'essence d'amandes amères C^7H^6O peut facilement céder sa place à un atome de chlore, pour donner naissance à un corps C^7H^5ClO.

« Jusqu'en 1834, ces faits n'avaient guère attiré l'attention ; mais, à cette époque, M. Dumas, ayant découvert que le chlore peut remplacer l'hydrogène atome pour atome dans l'essence de térébenthine, crut remarquer une loi naturelle qu'il proposa de désigner sous le nom de métalepsie (de μετάληψις, échange).

« D'autres éléments électro-négatifs présentent une action analogue à celle du chlore. Aussi, éclairé par ses propres expériences, comme par celles d'autres chimistes, M. Dumas fut bientôt conduit à formuler les trois règles suivantes, qui constituent ce qu'il a appelé la *loi empirique des substitutions* :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action deshydrogénante du « chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., pour chaque atome d'hydro- « gène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome ou d'iode, ou un « demi-atome d'oxygène ;

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'ob- « serve sans modification ;

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydro- « gène sans que rien le remplace, et, à partir de ce point, si on lui enlève « une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédem- « ment. »

« La troisième règle était destinée à expliquer la transformation de l'alcool (que M. Dumas regardait comme un hydrate d'éthérine C^2H^4,H^2O) en chloral C^2HCl^3O.

« M. Dumas rappelait, en énonçant sa loi, que toute bonne théorie doit s'appuyer sur des déductions purement expérimentales, et il ne manquait pas de faire observer qu'il en était bien ainsi pour ses trois règles, règles qui se déduisaient de phénomènes parfaitement établis.

« Un jeune chimiste français, occupé de travaux analogues à ceux de M. Dumas, fit bientôt un pas de plus dans la voie nouvelle. Ce fut Laurent. Il observa des cas où le nombre d'équivalents d'oxygène ou de chlore entrant dans la molécule est plus grand ou plus petit que le nombre d'équivalents d'hydrogène déplacés, et cela même lorsque les corps ne contiennent pas d'oxygène, et, par conséquent, pas d'eau. C'était le renversement de la troisième règle de Dumas. En même temps, Laurent fit remarquer que le produit de la substitution de l'hydrogène, atome pour atome, par du chlore, présente, avec la substance dont il dérive, certaines analogies de propriétés. Beaucoup de composés organiques, disait-il, perdent, lorsqu'on les soumet à l'action du chlore, un certain nombre d'équivalents d'hydrogène, qui sont éliminés sous la forme d'acide chlorhydrique et sont remplacés par un nombre égal d'équivalents de chlore; cette transformation ne détermine aucune modification essentielle dans les pro-

priétés physiques et chimiques du corps primitif ; par conséquent, les molécules de chlore occupent la place laissée vacante par les molécules d'hydrogène, et le *chlore joue dans le composé nouveau le même rôle que l'hydrogène dans le corps primitif*.

« Cette dernière manière de voir fut vivement repoussée par M. Dumas, qui rappela que la loi qu'il avait énoncée était purement empirique ; et comme Berzélius, qui trouvait la nouvelle théorie contraire aux premiers principes de la chimie, l'avait attaqué par erreur à la place de Laurent, en lui reprochant de n'avoir pas tenu compte de la différence électro-chimique entre le chlore et l'hydrogène, M. Dumas répliqua : « M. Berzélius m'attribue à ce sujet une opi-« nion précisément contraire à celle que j'ai toujours émise, savoir que, dans « ces circonstances, le chlore prendrait *la place* de l'hydrogène, sans changer la « nature du corps. Je n'ai jamais rien dit de pareil, et l'on ne saurait certaine-« ment le déduire des opinions que j'ai émises sur cet ordre de faits. Si l'on me « fait dire que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui *joue le même rôle que « lui*, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, car « elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières. »

« On voit donc que M. Dumas ne voulait nullement être rendu responsable de l'exagération outrée que Laurent avait donné à sa théorie des substitutions. Mais bientôt, quand Laurent eut étudié un plus grand nombre de produits de substitution ; quand, grâce aux recherches de Regnault et de Malaguti, ce nouveau champ d'investigation se fut élargi de plus en plus ; quand M. Dumas lui-même eut découvert l'acide trichloracétique, corps qui offre avec la substance dont il dérive une ressemblance plus grande encore qu'aucun des produits de substitution préparés jusque là, il dut bien se décider à accepter les idées de Laurent. Il adopta la nouvelle théorie et a beaucoup contribué dans la suite à la développer.

« C'est pourtant ce dont Laurent n'a jamais voulu convenir. Jusque dans son dernier ouvrage, sa *Méthode de chimie*, ouvrage publié seulement après sa mort, il a essayé de prouver que l'essence même de la théorie lui appartenait en propre, et que, à part le mot de substitution, les idées de M. Dumas n'avaient aucun rapport avec les siennes.

« Laurent exposa en 1836 les principes d'une théorie des combinaisons organiques, à laquelle il donna plus tard des développements nouveaux. Bien qu'elle n'ait jamais obtenu la sanction générale des chimistes, nous en dirons cependant quelques mots, parce que Gmelin en a fait usage, dans son *Traité de chimie*, pour la classification des substances organiques.

« D'après cette théorie, chaque composé organique était supposé renfermer un certain groupement d'atomes que Laurent appelait le *noyau*. Les noyaux *fondamentaux* étaient les hydrocarbures ; leur structure était comparable à celle d'un prisme, dont les angles solides seraient les atomes de carbone, et les arêtes ceux d'hydrogène. Mais cet hydrogène pouvait être remplacé par des quantités équivalentes de chlore ou d'autres éléments, sans qu'il en résultât de changement essentiel dans la forme du prisme. On obtenait, par ce remplacement, les noyaux *dérivés*, c'est-à-dire les produits de substitution, possédant des propriétés chimiques très semblables à celles des noyaux fondamentaux.

« Si maintenant on enlevait au prisme une arête, sans la remplacer, le tout tombait en pièces ; le corps se décomposait.

« On pouvait, en outre, fixer autour du noyau des éléments ou des groupes d'atomes, de manière à former un prisme pyramidé (produits d'addition), et ces éléments ou groupes pouvaient être enlevés ensuite sans que la forme primitive en fut altérée.

« Le tableau suivant des dérivés de l'*éthérène* (gaz oléfiant) donnera une idée du système de Laurent. Il est à remarquer que les formules employées par lui sont doubles de celles que nous adoptons maintenant, car il admettait que tous les composés contenaient un nombre pair d'atomes.

Ethérène	C^4H^8
Chlorhydrate	$C^4H^8 + H^2Cl^2$
Chloréthérase	$C^4H^6Cl^2$
Chlorhydrate	$C^4H^6Cl^2 + H^2Cl^2$
Chloréthérèse	$C^4H^4Cl^4$
Chlorhydrate	$C^4H^4Cl^4 + H^2Cl^2$
Chloréthérise	$C^4H^2Cl^6$
Chlorhydrate	$C^4H^2Cl^6 + H^2Cl^2$
Cloréthérose	C^4Cl^8
Chloride éthérosique	$C^4Cl^8 + Cl^4$
Chloral	$C^4Cl^6O + H^2O$
Bromal	$C^4Br^6O + H^2O$
Iodal	$C^4I^6O + H^2O$

« Le principe de cette nomenclature, imaginée par MM. Dumas et Péligot, ne demande aucune explication. Quant aux formules, bien que suggérées sans doute par des considérations fondées sur la théorie des radicaux, elles ressemblent plutôt à celles de la théorie de l'éthérine ; elles diffèrent des formules à radicaux composés, puisque ceux-ci étaient supposés contenir un nombre impair d'atomes.

« De la théorie des substitutions, M. Dumas déduisit bientôt sa théorie des types chimiques. Il en publia un exposé dans lequel il établissait les points suivants :

1° Les éléments d'un corps composé peuvent être remplacés dans beaucoup de cas, équivalent à équivalent, par des corps simples ou par des corps composés qui jouent le rôle de corps simples ;

2° Lorsque s'effectue une telle substitution, équivalent à équivalent, le corps dans lequel s'est produit le déplacement conserve son *type chimique*, et l'élément introduit *y joue le même rôle* que celui qui a été éliminé.

« M. Dumas admit en outre, à l'exemple de Regnault, l'existence de *types moléculaires* ou *mécaniques*.

« Au même type chimique appartenaient donc tous les corps qui dérivent l'un de l'autre par simple substitution et qui ont conservé une certaine analogie dans leurs propriétés. Exemples : l'acide acétique $C^2H^4O^2$ et l'acide trichloracétique

$C^2HCl^3O^2$; l'aldéhyde C^2H^4O et le chloral C^2HCl^3O ; le chloroforme $CHCl^3$, le bromoforme $CHBr^3$ et l'iodoforme CHI^3.

« Au même type mécanique, tous les composés renfermant aussi un nombre égal d'équivalents, mais possédant des propriétés essentiellement différentes. Ainsi l'alcool et l'acide acétique, dont les formules étaient $C^4H^6O^2$ et $C^4H^4O^4$ ($C = 6$; $O = 8$).

« M. Dumas montrait que les propriétés d'un composé dépendent bien plus de l'arrangement que de la nature des atomes. A la théorie binaire de Berzélius, il opposait maintenant une théorie *unitaire*, et assimilait les combinaisons chimiques à des systèmes planétaires où les divers atomes seraient maintenus ensemble par leur attraction mutuelle. Si un atome d'un corps ainsi constitué est remplacé par un atome d'un autre corps, le système reste intact, même si l'on substitue à un élément un radical composé ; il ne se produit aucun changement dans la constitution chimique.

« Il va sans dire que Berzélius ne pouvait accepter ces idées. En 1835, lorsque Laurent avait fait connaître ses premières recherches sur la naphtaline, l'illustre savant suédois avait essayé de montrer que les divers composés qu'il avait obtenus en la soumettant à l'action du chlore devaient être envisagés comme les chlorures de certains radicaux d'hydrocarbures. Depuis, il avait accordé fort peu d'attention aux idées du jeune Laurent, et s'était borné à dire dans son rapport annuel de 1836 qu'il jugeait tout à fait superflu d'insister sur une théorie pareille.

« Mais, lorsque M. Dumas exposa ses vues et prit à partie Berzélius, la polémique s'engagea vivement.

« Ces idées électro-chimiques, s'écriait M. Dumas, cette polarité spéciale qui
« a été assignée aux molécules des corps simples, reposent-elles donc sur des faits
« tellement évidents qu'il faille les ériger en articles de foi? Ou, du moins, s'il
« faut y voir des hypothèses, ont-elles la propriété de se plier aux faits, de les
« expliquer, de les faire prévoir avec une sûreté si parfaite qu'on en ait tiré un
« un grand secours dans les recherches de la chimie ? Il faut bien en convenir,
« il n'en est rien..... »

« L'école de Berzélius eut à soutenir contre M. Dumas et ses partisans une lutte désespérée, lutte mémorable dont sortit victorieuse la théorie des substitutions et des types, modifiée, améliorée, mais toujours la même en principe; et tandis que les uns recouraient, pour se tirer d'affaire, à des hypothèses toujours plus compliquées, l'autre partie ne perdait pas son temps : il multipliait les découvertes.

« Berzélius voyait bien que ses idées étaient inconciliables avec celles de M. Dumas, et qu'à l'instant où il succomberait, la doctrine dont il avait été le promoteur, et qu'il avait soutenue avec tant de persévérance, s'écroulerait de fond en comble.

« Un des meilleurs arguments mis en avant par M. Dumas fut de montrer l'analogie complète de l'acide acétique et de l'acide trichloracétique : si trois atomes d'hydrogène de l'acide acétique sont remplacés par du chlore, le nouvel acide conserve la même capacité de saturation. Ce n'était pas assez : Berzélius

əmanda ironiquement d'autres preuves. M. Dumas lui montra alors que, par ıction des alcalis, les deux acides en question subissent une décomposition ıalogue ; l'acide acétique fournit de l'acide carbonique et du gaz des marais, ıutre donne de l'acide carbonique et du chloroforme ou gaz des marais triıloré. Ces décompositions pouvaient s'interpréter par les équations suivantes ù C=6 et O=8) :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$$
$$C^4HCl^3O^4 = C^2O^4 + C^2HCl^3$$

« Berzélius ne se tint pas encore pour convaincu ; il fit ressortir les dissimitudes des deux acides, essaya même de prouver que leurs propriétés fondaıentales étaient complètement différentes, et finit par déclarer que, tandis que acide acétique contenait le radical « acétyle », C^4H^3, l'acide trichloracétique tait de l'acide oxalique combiné avec un chlorure de carbone :

Acide acétique	$C^4H^3O^3 + HO$
Acide trichloracétique	$C^2Cl^3 + C^2O^3 + HO$

« En voulant étendre ce point de vue à d'autres produits de substitution, il se vit forcé de doubler ou de tripler les formules de certains composés, ce qui ne manqua pas de les rendre très compliquées. Nous pouvons citer, comme exemple, l'éther dichloroformique, $C^6H^4Cl^2O^4$, qu'il décomposait en :

$$2C^2HO^3 + C^2HCl^3 + 2C^4H^3O^3 + C^4H^3Cl^3,$$

c'est-à-dire qu'il le représentait comme composé d'acide formique anhydre, de de chlorure de formyle, d'acide acétique anhydre et de chlorure d'acétyle. De même l'éther dichloré (ou oxyde de tétrachloréthyle), $C^4H^3Cl^2O$, passait à ses yeux pour un composé d'acide acétique anhydre et de chlorure d'acétyle, autrement dit : $C^4H^3O^3 + 2C^4H^3Cl^3$.

« On comprend que de telles formules ne pouvaient rencontrer une bien grande faveur. Liebig les repoussa, disant que les opinions de Berzélius reposaient sur une masse de suppositions qu'on ne saurait démontrer. Il fit remarquer avec beaucoup de sens que la chimie minérale elle-même nous fournit des exemples à l'appui des substitutions. Le manganèse des permanganates ne peut-il pas être remplacé par du chlore, sans que la forme du sel change. Et certes il ne peut exister de plus grandes dissemblances dans les propriétés chimiques qu'entre le chlore et le manganèse. On ne discute pas les faits. Si le chlore peut remplacer le manganèse sans altérer la nature de la combinaison, pourquoi ne se comporterait-il pas de même vis-à-vis de l'hydrogène.

« Une autre fois, Liebig rappelait que Berzélius avait été le premier à regarder les acides organiques, l'éther, etc., comme des oxydes de radicaux composés. Cette idée, disait Liebig, avait guidé les chimistes dans un labyrinthe où ils n'étaient plus capables de retrouver leur route. Les analogies entre composés organiques et inorganiques, sur lesquelles Berzélius avait insisté le premier, n'avaient rien de général ; sans doute on pouvait, jusqu'à un certain point, suivre dans l'investigation des substances organiques les principes de la chimie minérale, mais il ne fallait pas exagérer ce rapprochement, autrement

on créait sans profit des complications C'est là que se faisait sentir le besoin de nouveaux principes.

« D'autre part, Liebig s'attaqua aux chimistes français. La théorie des noyaux ne lui semblait pas scientifique, mais inutile et dangereuse. Il avait plus ou moins raison de faire de telles critiques. Certes, Laurent était un esprit remarquablement doué, mais qui ne se gênait guère pour échafauder des hypothèses à l'appui desquelles on aurait été fort embarrassé de fournir des preuves, bien que dans beaucoup de cas elles se soient présentées plus tard.

« Liebig reprochait aussi à M. Dumas d'aller trop loin, lorsqu'il supposait que le carbone des corps organiques pouvait être remplacé par substitution. Il employa même à ce propos une arme qu'il maniait admirablement, la satire.

« C'est ainsi qu'en 1840 parut dans les *Annalen*, dont il dirigeait alors la publication, une lettre en français, datée de Paris, et signée S. C. H. Windler (Schwindler signifie charlatan). L'auteur fictif de cette lettre annonçait qu'il venait de réussir à remplacer par du chlore, dans l'acétate de manganèse, non seulement l'hydrogène, mais aussi le métal, l'oxygène et même le carbone; et pourtant la nouvelle substance, quoique entièrement constituée par du chlore, possédait toujours les propriétés du composé original. Puis la lettre continuait: « Quoique je sache que, dans l'action décolorante du chlore, il y a remplace- « ment de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes que l'on blanchit mainte- « nant en Angleterre d'après la loi des substitution conservent leur type, je crois « néanmoins que la substitution du carbone par le chlore, atome pour atome, « est une découverte qui m'appartient. — Je viens d'apprendre, ajoutait une note, « qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très « recherchées dans les hôpitaux et préférées à toutes autres pour bonnets de « nuit, caleçons, etc. »

« Toujours est-il qu'en fort peu de temps un grand nombre de faits nouveaux vinrent donner raison à la théorie des substitutions, du moins en ce qui concerne le remplacement de l'hydrogène; les produits que l'on obtenait ressemblaient toujours à la substance primitive dans leurs principales propriétés.

« Un fait d'une importance encore plus grande fut la découverte de la substitution inverse. Melsens trouva, en effet, en 1842, qu'en faisant agir l'amalgame de potassium sur une solution aqueuse d'acide trichloracétique, on peut reproduire l'acide acétique, c'est-à-dire que le chlore est remplacé de nouveau par de l'hydrogène.

« Cette découverte, qui du reste ne resta pas isolée, n'ébranla point la foi de Berzélius. Tout entier à son système, il arriva maintenant à se figurer que l'acide acétique contenait le radical méthyle intimement uni à l'acide oxalique; il lui donna la formule $C^2H^3 + C^2O^3 + HO$. Toutes les autres combinaisons capables de substitution reçurent des formules analogues. Ces corps contenaient, suivant lui, un groupe hydrocarboné qu'il appelait une *copule*, et c'était, non pas dans la molécule en général, mais dans ce groupe seulement, que se produisait le remplacement. Berzélius était si convaincu de la justesse de son idée qu'il ne comprenait pas que l'on pût penser autrement.

« En 1845, lorsqu'Hofmann fit la découverte des anilines chlorées, bases dont l'hydrogène est remplacé en partie par du chlore, et que Liebig, entrant plus franchement qu'il ne l'avait fait jusque-là dans les nouvelles idées, reconnut à cette occasion que : « le caractère chimique d'une combinaison ne dépend pas de la nature de ses éléments, mais de la position relative qu'ils occupent », Berzélius répliqua que les bases organiques n'étaient autre chose que des ammoniaques *copulées* ou *conjuguées*. Ainsi il décomposait la formule de l'aniline en $C^{12}H^{4}.NH^{3}$, et celle de la chloroaniline en $C^{12}H^{3}\,Cl.NH^{3}$. Ces deux combinaisons contenaient de l'ammoniaque comme principe constituant basique ; quant à la composition de leur copule, elle était sans importance.

« A partir de ce moment, cependant, la résistance de Berzélius à la théorie des substitutions commença à céder. Ses partisans, dans leur joie de la découverte de la copule, oublièrent qu'à l'origine l'opposition du maître avait eu pour objet de combattre cette théorie ; ils reconnurent, comme Laurent, que le chlore peut remplacer l'hydrogène, qu'il peut revêtir les mêmes fonctions, et, une fois la copule admise, tout ce qui, jusqu'alors, leur avait paru absurde devint pour eux aussi simple qu'évident.

« Malgré cette concession, Berzélius resta fidèle jusqu'à la fin à la doctrine électro-chimique, justifiant ainsi lui-même ce qu'il avait dit dans son édition de 1827 : « L'habitude d'une opinion engendre souvent la conviction complète de sa justesse ; elle nous empêche d'en voir les points faibles et nous rend incapables d'accepter les preuves qui s'élèvent contre elle. »

« Grâce à la nécessité d'interpréter les faits sans vouloir renoncer au système dualistique, il avait dû imaginer à l'infini des radicaux fort hypothétiques. Ses formules étaient devenues extrêmement compliquées. Aussi, après la mort de Berzélius, qui survint en 1848, ses partisans eurent-ils une peine extrême à retransformer ses copules en radicaux.

« Pendant ce temps, la théorie des radicaux avait trouvé, de son côté, un appui solide dans les recherches classiques de M. Bunsen sur les combinaisons du cadodyle. Il avait découvert que toute cette série de corps contient un groupe d'atomes commun $C^{2}H^{6}As$, le *cadodyle*, qui présente tous les caractères d'un métal et peut s'obtenir à l'*état libre*.

« Quelques années après, MM. Kolbe et Frankland réussirent à préparer des hydrocarbures qu'ils regardèrent, en raison de leur composition et de leur mode de formation, comme les radicaux contenus dans les alcools. Ces corps, jusque là si hypothétiques étaient donc bien des corps réels, isolables. C'était un grand pas que venait de faire la théorie des radicaux ; ses représentants redoublèrent de zèle, et leurs recherches postérieures ont grandement contribué aux progrès de la chimie organique.

« La question, débattue depuis longtemps, de savoir si un radical pouvait contenir de l'oxygène, n'était point encore résolue. Berzélius avait énergiquement repoussé cette idée. Il avait déclaré formellement en 1843 que l'existence de radicaux oxygénés était inadmissible : autant considérer, disait-il, l'acide sulfureux comme radical de l'acide sulfurique, ou le peroxyde de manganèse comme celui de l'acide permanganique. « Un oxyde peut être un radical. Le

mot radical implique justement l'idée du corps qui, dans l'oxyde, est combiné à l'oxygène. »

« Les substitutions une fois admises dans la théorie des radicaux, on en vint à concevoir des radicaux substitués. Les adhérents de la théorie électro-chimique avaient dû faire une concession. Ils avaient été forcés de reconnaître que le chlore, qui est électro-négatif, peut prendre la place de l'hydrogène, élément éminemment électro-positif, sans qu'il en résulte d'altération essentielle dans les propriétés du composé. Mais, si le chlore se comportait ainsi, pourquoi n'en était-il pas de même de l'oxygène ? La théorie des radicaux n'était jamais à court d'hypothèses, et on alla jusqu'à supposer que, lorsque le chlore prend la place de l'hydrogène, ou vice versa, ces éléments, ou au moins l'un d'eux, possèdent dans le cas spécial des propriétés chimiques différents de celles qu'ils ont d'ordinaire. »

Jusqu'en 1835, toutes les théories sur la constitution des composés organiques étaient fondées sur l'idée dualistique; la théorie des radicaux avait été développée dans le sens dualistique, la théorie de l'éthérène de Dumas, ainsi que celle des copules, sont dualistiques. Il y a toujours deux éléments ou deux groupes d'éléments opposés l'un à l'autre. La conception des noyaux d'après laquelle les composés étaient regardés comme des polyèdres dont les éléments constitutifs occupent les arêtes, les faces ou les sommets, celle des types mécaniques qui comparent les corps à des systèmes planétaires étaient cependant neuves et originales.

Telle était la situation générale de la chimie organique lorsque commença à se faire sentir l'influence de Gerhardt. Mais avant de rapporter les travaux de cet éminent chimiste, et pour suivre l'ordre historique, surtout en ce qui concerne la théorie des types, nous céderons la parole à Wurtz, qui. de sa plume élégante, va nous donner un excellent résumé des idées émises par différents chimistes antérieurement à 1856, époque à laquelle parut le *Traité de chimie organique de Gerhard.*

« A partir de 1849 se sont succédé divers travaux qui ont vivement excité l'attention des chimistes et ont poussé Gerhardt lui-même dans des voies nouvelles; nous voulons parler de la découverte des ammoniaques composés par M. Wurtz, et de celle des éthers mixtes qu'on doit à M. Williamson.

« Ces travaux ont amené une conciliation entre la théorie des radicaux et celle des substitutions. Jusque là rivales, elles se sont fondues dans une théorie nouvelle, celle des types. Mais pour bien faire ressortir l'origine et la portée de cette théorie, il est nécessaire de prendre les choses de plus haut.

« En 1839, M. Dumas avait découvert l'acide chloracétique. Cet acide dérive de l'acide acétique par la substitution de 3 équivalents de chlore à 3 équivalents d'hydrogène, tous les autres éléments demeurant les mêmes. Mais, chose remarquable, cette introduction du chlore dans la molécule n'a pas imprimé une modification profonde aux propriétés fondamentales de l'acide acétique. Son dérivé chloré est, comme lui, un acide monobasique et peut subir par l'action de certains réactifs des dédoublements analogues. Ces faits n'admettent, d'après M. Dumas, qu'une seule explication : en se substitituant à l'hydrogène dans l'acide

acétique le chlore prend la place de cet élément et *joue le même rôle* dans le nouveau composé. Il exprime cela en disant que l'acide acétique et l'acide chloracétique appartiennent au même *type chimique*. Il admet d'ailleurs que les propriétés d'une combinaison dépendent moins de la nature des atomes qu'elle renferme que de leur groupement et de leur position dans la molécule.

« Ces idées sont conformes à celles que Laurent avait émises lui-même, mais, s'appuyant sur des faits nouveaux et importants, elles ont eu plus d'autorité. En outre, l'idée de la conservation du type, après la substitution d'un élément à un autre, dans un composé donné, a été énoncée plus clairement que Laurent ne l'avait fait dans sa théorie des noyaux.

« M. Dumas a donc rangé dans le même type chimique tous les mêmes corps qui renferment le même nombre « d'équivalents » groupés de la même manière, et qui possèdent en outre les mêmes propriétés fondamentales. Mais il fait remarquer aussi que ces propriétés peuvent se modifier par le fait des substitutions.

« Des corps renfermant le même nombre d'équivalents, mais qui diffèrent par leurs propriétés fondamentales, peuvent être réunis dans le même *type mécanique*. Il est juste d'ajouter que M. Regnault, dans ses travaux remarquables concernant l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther chlorhydrique, avait déjà appelé l'attention sur la conservation du groupement atomique par le fait de telles substitutions.

« C'est ainsi que l'idée des types a été introduite dans la science ; mais sous cette première forme elle n'était pas susceptible de grands développements. Se bornant à exprimer d'une façon élégante et précise, les rapports que les substitutions créent entre un composé donné et ses dérivés, elle admettait autant de types qu'il existe de composés capables de se modifier par substitution et elle laissait ces derniers sans aucun lien. C'était donc une idée ingénieuse et vraie ; mais elle ne semblait pas destinée à devenir une théorie générale. Elle l'est devenue pourtant en se modifiant.

« Depuis longtemps les chimistes, frappés de ce fait que les alcaloïdes naturels renferment tous de l'azote et donnent de l'ammoniaque par la distillation sèche, pressentaient l'existence de rapports intime entre « l'acali volatil » et les alcalis organiques. Berzélius avait admis que ces derniers doivent toujours leurs propriétés alcalines à de l'ammoniaque toute formée et intimement conjuguée à leurs éléments. Plus tard, la grande découverte des amides, que l'on doit à M. Dumas, a fait surgir un autre point de vue. On pensait que les alcaloïdes renferment, comme élément commun, le principe générateur des amides qu'on a nommé amidogène, et qui est de l'ammoniaque, moins un atome d'hydrogène.

« Cette question importante de la constitution des bases organiques a été éclaircie par la découverte d'une classe de corps qui offrent avec l'ammoniaque les relations de compositions et de propriétés les plus frappantes : même tendance à s'unir aux acides, même causticité, même solubilité dans l'eau, même odeur. En annonçant l'existence de ces « ammoniaques composées », M. Wurtz a exprimé l'opinion qu'on pouvait les envisager, soit comme de l'éther dans lequel l'oxygène était remplacé par de l'amidogène, soit comme de l'ammoniaque

dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène était remplacé par 1 équivalent d'un radical alcoolique. L'idée de les comparer à l'ammoniaque prise comme type était donc énoncée dans cette première communication, et, de fait, s'imposait à l'esprit par une surprenante analogie de propriétés. Quelques mois plus tard, M. Hofmann, guidé par sa brillante découverte de la diéthylamine et de la triéthylamine, a accentué davantage l'idée typique et l'a fait triompher en envisageant toutes ces bases comme de l'ammoniaque dans laquelle 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1, 2 ou 3 groupes ou radicaux alcooliques.

« Ainsi le type ammoniaque était créé, car il était facile d'étendre aux autres alcaloïdes et principalement aux bases volatiles, qu'on savait déjà préparer par les voies synthétiques, le point de vue qui s'adaptait si bien aux bases éthylées. Remarquons aussi que la théorie des substitutions s'emparait des radicaux. L'éthylamine n'est plus une combinaison binaire d'éthyle et d'amidogène, c'est de l'éther dont l'oxygène est remplacé par de l'amidogène, ou de l'ammoniaque dans laquelle le radical éthyle s'est substitué à de l'hydrogène. Ici le mot radical est pris dans le sens de groupe d'atomes capables de se combiner à d'autres atomes par voie de substitution. Il n'est plus question de radicaux tout isolés, tout prêts à former des combinaisons binaires par voie d'addition, affectant, en un mot, les allures des corps simples ; ce sont plutôt les résidus de Gerhardt qui passent intacts d'une combinaison dans une autre. Mais ils ne vont point s'y confondre dans la masse des éléments ; ils gardent dans la molécule une place déterminée et une individualité distincte marquée par la formule même. Celle-ci n'est plus une expression unique. C'est une formule rationnelle indiquant clairement les rapports de composition des bases nouvelles avec l'ammoniaque. Ainsi, au moment même où la théorie des radicaux et celle des substitutions allaient se fondre dans la théorie des types, les formules rationnelles sont remises en honneur comme un moyen d'exprimer les liens de parenté des corps.

« Une nouvelle impulsion est ainsi donnée et une nouvelle découverte va accélérer le mouvement. En 1851, M. Williamson a publié ses belles recherches sur l'éthérification et sur l'existence d'éthers mixtes, recherches qui ont introduit dans la science le type eau.

« Laurent avait déjà comparé à l'eau l'oxyde de potassium anhydre et la potasse caustique. Il avait indiqué par des formules abrégées et ingénieuses, les relations de compositions qui existent entre l'alcool et l'éther. Ses idées ont été développées avec talent par un chimiste américain, M. Sterry-Hunt.

« M. Williamson est allé plus loin : il a comparé à l'eau non seulement les alcools et les éthers, mais encore les acides et les sels de la chimie minérale. L'eau étant formée de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes d'hydrogène, on peut remplacer ces derniers, soit par les atomes d'autres corps simples, soit par des groupes faisant fonction de radicaux. Remplacez dans une molécule d'eau l'atome d'hydrogène par un groupe éthylique, vous aurez de l'alcool ; le second atome d'hydrogène étant lui-même remplacé par de l'éthyle, il en résultera de l'éther. La potasse représente de l'eau dont un atome d'hydrogène a été rem-

placé par le potassium ; qu'on remplace l'autre atome d'hydrogène par un radical d'acide, cette double substitution donnera naissance à un sel. Ainsi, l'acétate de potassium dérive d'une molécule d'eau par la substitution de un atome de potassium à un atome d'hydrogène, l'autre atome d'hydrogène étant remplacé par le radical acétyle. M. Williamson a même prévu l'existence d'un corps qui dériverait de l'eau par la substitution de deux groupes acétyle aux deux atomes d'hydrogène et qui serait à l'acide acétique ce que l'éther est à l'alcool. C'est l'anhydride acétique, qui a été découvert plus tard par Gerhardt.

« Tous ces corps appartiennent au même type. Ils renferment tous un atome d'oxygène et deux autres éléments simples ou composés représentant les deux atomes d'hydrogène de l'eau. A travers toutes les substitutions que peut éprouver la molécule, son squelette demeure en quelque sorte le même et offre la structure relativement simple d'une molécule d'eau.

« Telles sont les idées émises par M. Williamson. A l'époque où Gerhardt a été amené à les adopter, le type eau était donc tout fait, ainsi que le type ammoniaque. Gerhardt faisant fructifier une idée qui avait germé avant lui, y ajouta le type hydrogène et le type acide chlorhydrique. En outre, il donna une nouvelle extension au type eau par sa belle découverte des acides organiques anhydres.

« Il avait nié autrefois l'existence d'anhydrides dérivant d'acides monobasiques et a eu la singulière fortune de les découvrir lui-même. En faisant réagir le chlorure du radical acétyle sur l'acétate de sodium, il a obtenu cet anhydride acétique dont M. Williamson avait prédit l'existence. Ce corps renferme deux groupes acétyle unis à un seul atome d'oxygène comme l'eau renferme deux atomes d'hydrogène unis à un seul atome d'oxygène. Les deux groupes acétyle, ou radicaux de l'acide acétique, jouent dans l'anhydride acétique le rôle de corps simple et y occupent en quelque sorte la place qu'occupent les deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'eau. C'est ainsi que le type eau, créé par M. Williamson, fut élargi par Gerhardt, qui a généralisé l'idée des types ».

Le meilleur moyen de faire connaître les idées de Gerhardt est de transcrire textuellement les pages qui se trouvent dans le IVe volume de sa *Chimie organique*; par la grande influence qu'elles ont exercé sur les doctrines actuelles, elles sont devenues historiques et méritent d'être lues entièrement. Les théories du célèbre chimiste seront mieux connues ainsi que par une sèche analyse.

« *Sens des formules.* — C'est un préjugé si généralement répandu qu'on peut, par les formules chimiques, exprimer la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes, que j'aurai peut-être de la peine à persuader du contraire quelques-uns de mes lecteurs ; la préexistence dans le sulfate de baryte, par exemple, de l'acide sulfurique et de la baryte semble si évidente, si conforme à toutes les vérités acquises, qu'il peut paraître téméraire de vouloir combattre cette opinion. Cependant rien n'est plus facile que de démontrer qu'elle repose sur une illusion, sur une fausse interprétation des phénomènes.

« Ceux qui admettent que le sulfate de baryte renferme tout formés de l'acide sulfurique et de la baryte se fondent sur ce fait, que ce sel se produit par la combinaison directe de ses deux parties constituantes, et peut de nouveau y être trans-

formé. Mais le sulfate de baryte se produit aussi par la combinaison de l'acide sulfureux et du peroxyde de baryum, ou par la combinaison du sulfure de baryum avec l'oxygène, et l'on peut également convertir de nouveau le sulfate de baryte en acide sulfureux ou en sulfure de baryum. Si la constitution moléculaire d'un composé chimique pouvait se déduire de son mode de formation, on aurait donc, pour le sulfate de bàryte, au moins trois formules différentes :

$$SO^3 + Ba^2O$$
$$SO^2 + Ba^2O^2$$
$$SBa^2 + O^4.$$

« Voici pourquoi les chimistes donnent la préférence à la première formule : c'est qu'elle a l'avantage d'éveiller en nous le souvenir d'une certaine somme d'analogies, d'un certain nombre de corps ou de faits semblables, et, en particulier, celui des doubles décompositions dont le sulfate de baryte est susceptible, à l'instar d'autres sulfates ou d'autres sels de baryte. Lorsque nous représentons le sulfate de baryte comme la combinaison d'un acide et d'une base, c'est moins pour exprimer le mode de formation de ce sel par la réunion directe de l'acide et de la base, que pour rappeler sa ressemblance, sous le rapport des transformations chimiques, avec le sulfate de plomb et le sulfate de fer, avec le phosphate de baryte ou le nitrate de baryte ; nous voulons ainsi rappeler qu'on peut, dans le sulfate de baryte, remplacer l'oxyde de baryum par l'oxyde de plomb ou l'oxyde de fer, et le transformer en d'autres sulfates, ou bien remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique ou l'acide nitrique, et le transformer en d'autres sels de baryte ; en un mot, la formule qui fait du sulfate de baryte une espèce d'édifice double, composé d'acide et de base, doit rappeler qu'on peut convertir ce corps, par double décomposition, en un certain nombre de composés analogues. Voilà le vrai sens de la doctrine dualistique et de la nomenclature, qui y est basée ; ce qui n'exclut pas l'emploi, pour certaines démonstrations, des formules représentant le sulfate de baryte comme une combinaison d'acide sulfureux et de peroxyde de baryum, ou d'oxygène et de sulfure de baryum. Si ces dernières formules expriment moins d'analogies que la formule dualistique, elles font ressortir, de leur côté, certains rapports de composition et de réaction qui ne sont point rendus sensibles par la notation du sulfate de baryte comme combinaison d'acide et de base.

« Il y a une vingtaine d'années, les premiers travaux sur les alcools et les éthers provoquèrent des discussions plus animées. Les chimistes étaient divisés en deux camps : les uns représentaient l'éther comme une combinaison d'éthyle et d'oxygène, les autres l'envisageaient comme une combinaison d'eau et d'hydrogène bicarboné ; chacun des deux partis apportait des faits nombreux à l'appui de sa doctrine. Aujourdhui la théorie de l'éthyle est presque universellement adoptée (sous une forme, il est vrai, modifiée) ; est-ce parce que réellement la théorie de l'éthyle aurait été reconnue comme plus vraie que la théorie de l'hydrogène bicarboné ? Je ne le pense pas : dans mon opinion, les deux théories disent moins qu'elles n'avaient la prétention d'affirmer ; ni l'une, ni l'autre ne sauraient donner la constitution absolue de l'éther, chacune ne fait que résu-

mer un certain nombre d'analogies ; seulement la théorie de l'éthyle comprend plus d'analogies que la théorie de l'hydrogène bicarboné : et ce qui a fait la fortune de la première, c'est que les analogies qu'elle exprime sont du même ordre que celles qui ont fait donner la préférence à la formule du sulfate de baryte comme combinaison d'acide et de base. Logiquement la théorie de l'éthyle devait survivre à la théorie de l'hydrogène bicarboné, du moment qu'en chimie minérale la formule dualistique du sulfate de baryte se maintenait à l'exclusion des formules rappelant d'autres modes de formation de ce sel. Ceci, bien entendu, n'empêche pas d'être parfaitement rationnelle la formule qui représente l'alcool comme une combinaison d'eau et d'hydrogène bicarboné, puisqu'on peut transformer l'alcool en eau et en gaz oléfiant, tout comme on peut effectuer la réaction inverse et convertir le gaz oléfiant en alcool.

« Parlerai-je des deux théories applicables aux sels ammoniacaux et aux sels des alcalis organiques ? La théorie de l'ammonium rappelle les doubles échanges dont les sels sont susceptibles, et l'analogie qu'ils offrent, sous ce rapport, avec les sels métalliques ; elle correspond à la théorie de l'éthyle. La théorie de l'ammoniaque exprime la formation des sels ammoniacaux par la combinaison de l'alcali avec les acides : elle correspond à la théorie de l'hydrogène bicarboné. Suivant l'analogie qu'on a en vue d'exprimer, on pourra choisir des formules écrites dans l'une ou dans l'autre théorie.

« En résumé, les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies ; les meilleures sont celles qui rendent sensibles le plus de rapports, le plus d'analogies.

« Ce caractère des formules chimiques rend évidemment oiseuses toutes les discussions qui portent uniquement sur la question de savoir *sous quelle forme* est engagé dans une combinaison tel élément ou tel groupe d'éléments, qu'on peut en extraire ou qu'on y a fait entrer, si l'on n'attache pas à cette forme une idée précise de réactions ou de propriétés chimiques. Je conçois qu'on dise de certains corps azotés qu'ils renferment l'azote sous forme de vapeur nitreuse NO^4, pour faire entendre que l'azote y a été introduit par l'acide nitrique, qu'ils font explosion par la chaleur comme les nitrates, qu'ils se réduisent par l'hydrogène sulfuré, etc. ; je conçois encore qu'on distingue deux isomères, comme l'éther méthyl-acétique et l'éther éthyl-formique, en disant que l'un renferme le carbone et l'hydrogène sous forme de méthyle et d'acétyle, l'autre contenant les mêmes éléments sous forme d'éthyle et de formyle, pour indiquer ainsi qu'en plaçant ces deux corps sous l'influence du même réactif, on obtient avec l'un de l'esprit de bois et de l'acide acétique, avec l'autre de l'esprit de vin et de l'acide formique. Ici la forme a un sens déterminé ; les manières de la représenter graphiquement, c'est-à-dire de figurer par des signes les réactions auxquelles correspond chaque forme, pourront bien ne pas être les mêmes pour deux chimistes, et cependant exprimer au fond le même fait, les mêmes rapports. Deux expérimentateurs ne peuvent donc discuter sur la forme d'un élément ou d'un groupe d'éléments engagés dans une combinaison, que s'ils emploient chacun les mêmes signes, les mêmes formules, pour exprimer les mêmes choses ; la discussion peut aboutir, dans ce cas seulement, quand l'un vient à démontrer, par

l'expérience, que son contradicteur s'est trompé sur un fait, qu'il a exécuté une analyse défectueuse ou qu'il a mal observé une réaction. Mais toute discussion demeure nécessairement stérile lorsqu'elle porte uniquement sur la configuration des formules, alors qu'on est d'accord sur les faits. Non pas que le choix de la notation soit une chose absolument indifférente ; je considère, au contraire, une notation rationnelle et régulière comme un instrument essentiel de progrès, comme un puissant moyen de provoquer et de développer les idées. Une notation est d'autant meilleure qu'elle rappelle à l'esprit plus d'analogies, qu'elle lui suggère plus de pensées fécondes ; elle peut être concise et correcte, ou prolixe et confuse, comme le style dans la langue parlée ou écrite ; ce sont là des qualités ou des défauts inhérents à l'individualité de chacun, auxquels nous pouvons atteindre ou dont nous pouvons nous corriger par plus ou moins d'efforts.

« On peut donc, sans doute, différer dans l'appréciation de la convenance d'un mode de notation : tel genre de symboles ou de signes qui nous paraît expressif et saisissant, et avec l'usage duquel nous sommes familiarisés, peut n'avoir pas le même caractère aux yeux d'autres chimistes, habitués à une notation différente. Mais ce que je ne comprends pas, c'est que des chimistes, parlant chacun en quelque sorte une langue particulière, en viennent entre eux à des discussions alors qu'ils sont parfaitement d'accord sur les faits. De semblables discussions sont toujours sans résultat, soit parce que, sans s'en douter, chacun exprime les mêmes faits dans une langue qui n'est pas comprise de son contradicteur, soit parce que les uns et les autres attribuent à la langue des formules un sens qu'elle ne saurait avoir, celui d'exprimer l'arrangement moléculaire. Les mêmes chimistes s'entendraient infailliblement s'ils traduisaient réciproquement en termes précis les mots dont ils se servent, s'ils faisaient usage de la même mesure, de la même unité de comparaison pour exprimer les relations observées par eux.

« J'ai publié, il y a quelques années, des recherches sur plusieurs nouvelles combinaisons de platine. Mes résultats n'ont pas été contestés, mais on a vivement attaqué mes formules. Pour rappeler l'analogie si complète que ces combinaisons présentent avec les sels d'ammoniaque et avec les sels métalliques ordinaires, pour exprimer en même temps les relations qui existent entre elles et d'autres sels de platine, je les avais représentées comme formées d'une ammoniaque dans laquelle l'hydrogène était remplacé par l'un ou par l'autre équivalent du platine : quoi de plus simple pour indiquer qu'on peut opérer dans ces composés toute une série de doubles décompositions parfaitement semblables aux doubles décompositions ordinaires ? Cependant un chimiste étranger trouve extravagantes ces formules, leur attribuant évidemment un sens qui a été loin de ma pensée, et prétend dire une chose plus vraie en considérant mes composés comme des sels de platine *copulés* avec de l'ammoniaque : ainsi pour le chimiste mon nitrate de platin-ammonium ou de platinamine est du nitrate de bioxyde de platine copulé avec de l'ammoniaque. Mon honorable contradicteur me permettra de lui dire qu'il se trompe sur le sens de mes formules et des siennes propres : les unes et les autres ne peuvent représenter que de simples rapports ou réactions, et non l'arrangment moléculaire ; or, comme nous sommes d'accord

sur ces rapports et ces réactions, nous ne différons donc que sur la manière de les rendre sensibles, sur la langue dans laquelle nous les exprimons. Reste à savoir seulement, qui de nous deux parle la langue la plus intelligible et la plus claire; c'est là un point que le lecteur appréciera quand il connatira les principes sur lesquels est basée ma notation, et qu'il trouvera exposés dans les paragraphes suivants.

« *Equivalents chimiques, radicaux.* — Les formules chimiques, comme nous l'avons dit, ne sont pas destinées à représenter l'arrangement des atomes; mais elles ont pour but de rendre évidentes, de la manière la plus simple et la plus exacte, les relations qui rattachent les corps entre eux sous le rapport des transformations.

« Toute transformation, toute réaction chimique peut se rendre par une *équation* entre les matières réagissantes et les produits de la réaction. Représenter un corps par une *formule rationnelle*, c'est résumer par des signes de convention un certain nombre d'équations dans lesquelles figurent ce corps, un corps étant pris pour unité de comparaison. Les formules rationnelles sont donc en quelque sorte des équations contractées.

« Soient, par exemple, les réactions suivantes : le chlorure de benzoïle et l'ammoniaque donnent de la benzamide et de l'acide chlorhydrique; l'acide benzoïque anhydre et l'ammoniaque donnent de la benzamide et de l'eau; la benzamide et la potasse caustique donnent de l'ammoniaque et du benzoate de potasse. Ces réactions s'expriment par les équations :

$$C^7H^5OCl + NH^3 = C^7H^7NO + HCl$$
$$C^{14}H^{10}O^3 + 2NH^3 = 2C^7H^7NO + H^2O$$
$$C^7H^7NO + KHO = NH^3 + C^7H^5KO$$

« Ces trois équations, où les termes benzamide C^7H^7NO et ammoniaque NH^3 sont communs à chacune, peuvent s'écrire ainsi :

$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5OCl - HCl$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 + C^{14}H^{10}O^3 - H^2O$$
$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5KO^2 - KHO$$

ou bien

$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5O + Cl - H - Cl$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 + 2(C^7H^5O) + O - 2H - O$$
$$C^7H^7NO = NH^3 + C^7H^5O + KO - H - KO$$

Ce qui donne en définitive :

$$C^7H^7NO = NH^3 - H + C^7H^5O$$
$$2C^7H^7NO = 2NH^3 - 2H + 2(C^7H^5O)$$
$$C^7H^7NO = NH^3 - H + C^7H^5O$$

« En termes de chimie, cela veut dire que la benzamide se comporte, dans les réactions citées, comme de l'ammoniaque à laquelle manque un atome d'hydrogène, auquel atome d'hydrogène sont *substitués* les éléments C^7H^5O. Comme formule rationnelle de la benzamide, rapportée à l'ammoniaque, on écrira donc:

$$NH^2(C^7H^5O) \text{ ou } N \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ H \\ H \end{array} \right.$$

« Les réactions chimiques du genre des précédentes, où deux corps par leur décomposition réciproque, produisent deux autres corps, sont connues sous le nom de *doubles décompositions*. On peut, en effet, les représenter comme des substitutions ou des échanges d'éléments s'effectuant sur chacun des deux corps mis en présence. Dans la première réaction, le chlorure de benzoïle échange les éléments C^7H^5O pour H, et l'ammoniaque échange H pour les éléments C^7H^5O :

$$Cl, C^7H^5O + N \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right.$$

$$= Cl, H + N \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ H \\ H \end{array} \right.$$

« Dans la deuxième réaction, l'acide benzoïque anhydre échange C^7H^5O pour H, et l'ammoniaque échange H pour C^7H^5O :

$$O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ \\ C^7H^5O \end{array} \right. + 2\,N \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right.$$

$$= O \left\{ \begin{array}{l} H \\ \\ H \end{array} \right. + 2\,N \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ H \\ H \end{array} \right.$$

« Dans la troisième réaction, la benzamide échange C^7H^5O pour H, et la potasse échange H pour C^7H^5O :

$$N \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ H \\ H \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} H \\ \\ K \end{array} \right.$$

$$= N \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right. + O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^5O \\ \\ K. \end{array} \right.$$

« J'appelle *radicaux* ou *résidus* les éléments de tout corps, qui peuvent être ainsi transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition, ou qui y ont été introduits par une semblable réaction. Ainsi le chlorure de benzoïde anhydre, la benzamide, renfermant le radical C^7H^5O (benzoïle); l'ammoniaque, l'eau, la potasse renferment le radical H (hydrogène). Comme d'un autre côté, dans les exemples cités, l'échange a lieu, non seulement entre le benzoïle et l'hydrogène, mais encore entre le chlore et l'azote (le chlorure de benzoïle devient azoture de benzoïle et d'hydrogène), ainsi qu'entre l'oxygène et l'azote (l'oxyde de benzoïle devient azoture de benzoïle et d'hydrogène, l'azoture de benzoïle et d'hydrogène devient oxyde de benzoïle et de potassium), la

dénomination de radicaux est aussi applicable au chlore du benzoïle et de l'acide chlorhydrique, à l'azote de l'ammoniaque et de la benzamide, à l'oxygène de l'eau et de l'acide benzoïque anhydre, etc.

« On voit d'après cela que, contrairement à la plupart des chimistes, *je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé.* Je distingue donc le radical hydrogène du gaz hydrogène, le radical chlore du chlore libre ; bien mieux, si l'on veut représenter par des formules rationnelles l'hydrogène ou le chlore libres, l'étude des réactions conduit à écrire le gaz hydrogène par les deux radicaux HH et le gaz chlore par les deux radicaux *ClCl*. Dans la nomenclature usuelle, le gaz hydrogène serait donc l'hydrure d'hydrogène, et le gaz chlore serait le chlorure de chlore; cela veut dire que le gaz chlore et le gaz hydrogène résultent de doubles décompositions, ou peuvent donner lieu à de doubles décompositions entièrement semblables à celles qui ont fait appeler l'essence d'amandes amères hydrure de benzoïle, et la même essence chlorée chlorure de benzoïle :

Gaz hydrogène, ou hydrure d'hydrogène	H,H.
Essence d'amandes amères, ou hydrure de benzoïle	H, C^7H^5O.
Gaz chlore, ou chlorure de chlore	*ClCl*.
Essence d'amandes amères chlorée, ou chlorure de benzoïle	*Cl*, C^7H^5O.

« Si l'on traite, par exemple, le gaz chlore par de la potasse, on obtient du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse, par l'effet d'une double décomposition entièrement semblable à celle qui donne lieu au chlorure de potassium et au benzoate de potasse dans le traitement du chlorure de benzoïle par la potasse :

$$Cl, Cl + O \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. \qquad Cl, C^7H^5O + O \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right.$$

$$= Cl, K + O \left\{ \begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix} \right. \qquad = Cl, K + O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ K \end{matrix} \right.$$

« Il est donc bien entendu qu'en parlant d'un radical je ne désigne aucun corps sous la forme et avec les propriétés qu'il aurait à l'état isolé; mais je distingue simplement le *rapport* suivant lequel se substituent ou se transportent d'un corps à un autre, dans la double décomposition, certains éléments ou groupe d'éléments. Au reste, l'observation la plus superficielle démontre combien est grande la différence qui existe entre un élément, tel qu'il se présente à l'état libre, et ce même élément engagé dans une combinaison; personne ne songerait à identifier les affinités chimiques du charbon noir ou du diamant avec celles du carbone engagé dans ces milliers de combinaisons appelées organiques; la logique la plus vulgaire nous commande la même distinction à l'égard du chlore ou de l'hydrogène, et en général à l'égard de tous les corps simples ou composés.

« Ainsi qu'on l'a vu plus haut, j'emploie ordinairement comme *signes de la*

double décomposition, la virgule ou l'accolade par lesquelles je sépare les radicaux d'un corps. Ces signes deviennent inutiles lorsque les radicaux sont simples, comme dans l'acide chlorhydrique ou le gaz chlore. Quelquefois cependant, lorsqu'un corps, comme l'eau ou l'ammoniaque, renferme plusieurs atomes d'un même radical simple, l'accolade peut aussi être d'un emploi avantageux pour l'intelligence des réactions. Pour indiquer qu'un radical renferme les éléments de deux autres radicaux, ou qu'il a lui-même subi une double décomposition ayant eu pour effet de remplacer un de ses éléments par un autre élément ou par un groupe d'éléments, on peut se servir de la parenthèse, comme dans les formes suivantes :

$$O \left\{ \begin{array}{l} C^7H^4 (NO^2) O \\ H \end{array} \right. \qquad Cl, As (C^2 H^5)^2$$

« Je n'insisterai pas sur ces signes que chacun peut varier à son gré, suivant les convenances typographiques, pourvu qu'on leur donne toujours un sens précis. »

« *Double décomposition, réaction type.* — La double décomposition, comme nous l'avons dit, est l'interprétation en langage chimique des réactions représentées par une équation dont les deux membres se composent chacun de deux termes. Cette forme des réactions est de beaucoup la plus fréquente en chimie; dans la pratique, elle donne toujours les résultats les plus nets, et c'est sur elle qu'est fondée en réalité la nomenclature dualistique.

« Il est cependant quelques réactions qui, pour notre perception immédiate, semblent ne pas être de doubles décompositions, soit que le nombre des termes diffère dans les deux membres de l'équation, soit que ce nombre, tout en y étant le même, la nature des produits nous fasse conclure à un autre genre de réaction.

« L'acide chlorhydrique et le zinc donnent deux produits : le gaz hydrogène et le chlorure de zinc (déplacement de l'hydrogène par le zinc) ; le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque donnent trois produits : l'acide chlorhydrique, le chlorure de benzoïle et l'oxychlorure de phosphore (transformation de deux corps en trois corps) ; le chlore et l'hydrogène donnent un seul produit, l'acide chlorhydrique (combinaison directe de deux corps) ; le cyanure de mercure se transforme par la chaleur en gaz cyanogène et en mercure métallique (dédoublement d'un corps). Il semble difficile, au premier abord, de voir des doubles décompositions dans ces quatre cas ; mais examinons-les chacun en particulier.

« *α*. Le dégagement du gaz hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique peut être interprété comme une double décomposition.

« Comme nous l'avons déjà dit, la formule rationnelle de la molécule du gaz hydrogène se représente par HH ; l'analogie conduit à représenter de même la molécule du zinc métallique par *ZnZn*. Ceci étant posé, au lieu d'admettre que le zinc déplace simplement l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, on peut dire que le dégagement du gaz hydrogène est l'effet de deux doubles décompositions qui se suivent dans un intervalle tellement court que nos sens n'en peuvent

saisir que le résultat final. Ainsi, dans une première double décomposition, une molécule de zinc donnerait, avec une molécule d'acide chlorhydrique, une molécule d'hydrure de zinc et une molécule de chlorure de zinc :

$$ZnZn + ClH = ZnH + ClZn;$$

et l'hydrure de zinc, au contact d'une autre molécule d'acide chlorhydrique, se transformerait aussitôt, par une seconde double décomposition en gaz hydrogène et en une seconde molécule de chlorure de zinc :

$$ZnH + ClH = HH + ClZn.$$

« L'hydrure de zinc serait ainsi un produit intermédiaire dont la décomposition ultérieure et immédiate, au contact de l'acide chlorhydrique, fournirait le gaz hydrogène HH. Cette interprétation peut paraître spécieuse, puisqu'on ne connaît pas même l'hydrure de zinc dont elle suppose la formation. Mais le fait suivant rend mon explication bien plus vraisemblable qu'elle ne le paraît tout d'abord : on sait que le cuivre seul ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique (à l'abri de l'air), mais un alliage de zinc et de cuivre se dissout dans le même acide avec dégagement de gaz hydrogène, en donnant un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de cuivre. Si l'on applique à cette réaction l'interprétation précédente, on a comme première double décomposition :

$$Cu^2Zn + ClH = Cu^2H + ClZn.$$

« Ici le produit intermédiaire est représenté par l'hydrure de cuivre ; or, on sait par les expériences de M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ce corps, que l'hydrure de cuivre dégage du gaz hydrogène au contact de l'acide chlorhydrique ; la seconde double décomposition devient alors :

$$Cu^2H + ClH = HH + ClCu^2.$$

« Ainsi, en représentant le dégagement du gaz hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique comme le résultat de deux doubles décompositions continues, on fait rentrer tout naturellement dans la catégorie des réactions ordinaires le fait de la dissolution, par l'acide chlorhydrique, du cuivre allié au zinc, dissolution qu'on ne parvient pas à expliquer d'une manière rationnelle si l'on considère le dégagement du gaz hydrogène comme l'effet d'un simple déplacement.

« Le phénomène suivant vient également à l'appui de mon interprétation. Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, et qu'on verse un excès d'une solution concentrée de bichlorure de mercure sur la masse en réaction, on voit l'effervescence se calmer et même s'arrêter brusquement, tandis qu'il se produit de l'amalgame de zinc. Ici encore on conçoit aisément le phénomène en admettant, comme précédemment, que le zinc et l'acide chlorhydrique produisent d'abord du chlorure de zinc et de l'hydrure de zinc, et qu'ensuite l'hydrure de zinc, au moment de devenir libre, détermine une nouvelle double décomposition en rencontrant le chlorure de mercure :

$$ZnH + ClHg = ZnHg + ClH.$$

« Ce phénomène aussi ne se conçoit guère si l'on considère le dégagement de l'hydrogène par le zinc et l'acide chlorhydrique comme le résultat d'un déplacement.

« β. — Voici deux corps, le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque, qui, par leur réaction, donnent trois produits, le chlorure de benzoïle, l'acide chlorhydrique et l'oxy-chlorure de phosphore.

Ecrivons l'équation de la manière suivante ;

$$O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix} \right. \quad + \quad Cl^2, PCl^3 \quad = \quad \frac{Cl,\ C^7H^5O}{Cl,\ H} \quad + \quad Cl^3, PO$$

Acide benzoïque hydraté	Perchlorure de phosphore	Chlorure de benzoïde, plus acide chlorhydrique	Oxychlorure de phosphore.

« Le deuxième membre de l'équation étant ainsi ramené à deux termes, la double décomposition devient évidente : l'acide benzoïque échange de l'oxygène O pour son équivalent de chlore Cl^2, mais le produit de cet échange se dédouble au moment de devenir libre : le chlorure de benzoïle et l'acide chorhydrique sont ici en quelque sorte *complémentaires* l'un de l'autre. Ceci n'est pas un cas unique ; on l'observe ordinairement lorsqu'un oxyde organique est transformé en son chlorure.

« Si, au lieu de faire agir le perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque hydraté, on traitait par le même agent l'acide benzoïque anhydre, on aurait :

$$O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. \quad + \quad Cl^2, PCl^3 \quad = \quad \frac{Cl,\ C^7H^5O}{Cl,\ C^7H^5O} \quad + \quad Cl^3, PO$$

Acide benzoïque anhydre	Perchlorure de phosphore	2 mol. de chlorure de benzoïle	Oxychlorure de phosphore.

« Ici, où deux corps produisent deux autres corps, la double décomposition ne serait contestée par personne ; mais l'équation qui la représente n'est-elle pas entièrement semblable à la précédente ?

« γ. — Beaucoup de corps, tels que l'oxygène, le chore, etc., semblent se combiner purement et simplement avec d'autres corps ; mais on peut aussi interpréter cette combinaison comme une double décomposition.

« Si, comme nous l'admettons, la molécule du chlore libre renferme $ClCl$, et celle de l'hydrogène HH, on est naturellement conduit à considérer la formation de l'acide chlorhydrique comme le résultat d'une double décomposition :

$$ClCl + HH = ClH + ClH.$$

« Cette interprétation est d'autant plus rationnelle que, dans l'action du chlore sur les matières organiques, on voit toujours intervenir un *nombre pair* d'atomes de chlore, qu'il y ait fixation du chlore sans dégagement d'acide chlorhydrique, ou bien enlèvement de l'hydrogène avec dégagement d'acide chlorhydrique, comme dans les exemples suivants :

C^2H^6O	+	Cl^2	=	$2HCl$	+	C^2H^4O
Alcool						Aldéhyde
$C^2H^4O^2$	+	Cl^6	=	$3HCl$	+	$C^2HCl^3O^2$
Ac. acétique						Ac. chloracétique
C^2H^4	+	Cl^2	=	$C^2H^4Cl^2$		
Gaz oléfiant				Liqueur des Hollandais		
C^6H^6	+	Cl^6	=	$C^6H^6Cl^6$		
Benzine				Trichlorure de benzine		

« Dans les cas où il se forme de l'acide chlorhydrique, la double décomposition est évidente, s'il est vrai que le chlore libre et l'hydrogène libre la déterminent par leur rencontre ; dans les autres cas, où la réaction ne donne lieu qu'à un seul produit sans acide chlorhydrique, il semble difficile, au premier abord, d'admettre qu'il y ait autre chose qu'une fixation pure et simple de chlore par la matière organique. Cependant l'examen attentif de tous les corps résultant d'une semblable combinaison directe révèle une propriété qui dénote une véritable double décomposition ayant lieu *sans que l'acide chlorhydrique produit soit mis en liberté*. En effet, la liqueur des Hollandais, le trichlorure de benzine, et tous les hydrocarbures chlorés d'une origine semblable, ont la propriété de se dédoubler en acide chlorhydrique et en un autre produit chloré, lorsqu'on les traite par la potasse alcoolique ; alors

$$C^2H^4Cl^2 \text{ devient } C^2H^3Cl + ClH$$
$$C^6H^6Cl^6 \text{ devient } C^6H^3Cl^3 + 3ClH, \text{ etc.}$$

« Par cette réaction, les composés résultant de la combinaison directe du chlore rentrent donc dans les cas ordinaires où l'action du chlore a pour effet la formation immédiate de l'acide chlorhydrique. On voit ainsi que deux corps peuvent opérer dans leur sein une double décomposition, lors même qu'on n'obtient qu'un seul produit, renfermant la somme des éléments mis en présence de part et d'autre ; seulement alors les produits de la double décomposition, au lieu de se séparer, restent réunis.

« Une semblable interprétation peut être donnée de la combinaison directe de l'oxygène avec d'autres corps. Lorsque le sulfure de potassium se transforme par le grillage en sulfate de potasse, ou que l'essence d'amandes amères se convertit au contact de l'air en acide benzoïque, je dis qu'il peut y avoir double décomposition entre l'oxygène et le sulfure de potassium ou l'essence d'amandes amères, comme dans les cas où le chlore se fixe sur un hydrogène carboné, sans produire un dégagement immédiat d'acide chlorhydrique : c'est que, comme dans ce dernier cas, les produits de l'action de l'oxygène restent combinés. La molécule de l'oxygène libre étant composée de plusieurs atomes (de deux au moins), il se forme, par double décomposition, de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de potassium ; mais ces deux produits demeurent unis, et peuvent ultérieurement être séparés, comme dans le cas de la liqueur des Hollandais :

$$SK^2 + O^3O = \underbrace{SO^3 + K^2O}_{\text{restent combinés.}}$$

« On dira de même, pour l'essence d'amandes amères, que l'oxygène, en agissant sur elle, donne, par double décomposition, de l'acide benzoïque anhydre et de l'eau, deux produits qui restent combinés. J'emploie ici à dessein l'hypothèse ordinaire qui admet la préexistence de l'acide anhydre dans les acides hydratés et dans les sels, non pas qu'il faille réellement supposer cette préexistence, mais je m'en sers comme d'une image pour faire ressortir d'une manière plus saisissante que l'oxygène, lorsqu'il est directement fixé par le sulfure de potassium ou l'essence d'amandes amères, donne lieu à deux produits susceptibles de se séparer ou de se scinder ultérieurement. Nos sens ne perçoivent donc pas ici la double décomposition, parce qu'elle a lieu au sein des molécules, sans entraîner, comme dans les cas ordinaires, la séparation immédiate des deux produits.

« Au reste, pour se rendre compte de cette action de l'oxygène, on n'a qu'à se rappeler comment d'autres corps réputés simples, tels que le chlore, le soufre, le phosphore, se comportent avec les corps composés, par exemple, avec la potasse. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le chlore libre se comporte avec la potasse, comme une foule de chlorures, tels que le chlorure de cyanogène, le chlorure de benzoïle, etc. : le chlore produit du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse, tout comme le chlorure de cyanogène ou le chlorure de benzoïle donnent du chlorure de potassium et du cyanate ou du benzoate de potasse. Il y a donc double décomposition entre le gaz chlore et la potasse, comme entre les chlorures cités et la potasse. Il en est de même du soufre et de la potasse ; car il se produit du sulfure et de l'hyposulfite. Il en est de même encore du phosphore et de la potasse, qui, en réagissant, donnent du phosphure et de l'hypophosphite. Dans tous ces cas on voit de doubles décompositions, dont les produits se séparent immédiatement, du moins quand on les traite par l'eau. Faut-il donc admettre que l'oxygène se comporte avec les corps composés autrement que ses analogues, le soufre, le chlore, le phosphore ? N'est-il pas plus rationnel de dire que l'oxygène aussi opère une double décomposition dans son action sur le sulfure de potassium ou sur l'essence d'amandes amères, seulement les produits de cette double décomposition demeurent combinés ?

« 5. Si l'on convient avec moi que les combinaisons directes peuvent être ramenées à des cas de double décomposition, on se décidera sans peine à appliquer la même interprétation aux phénomènes inverses, où un seul corps et même composé semble se scinder en deux autres corps.

« La chaleur transforme le cyanure de mercure en gaz cyanogène et en mercure métallique ; l'acide acéto-benzoïque anhydre, en acide acétique anhydre et en acide benzoïque anhydre : rien n'est plus simple que de représenter ces réactions comme de doubles décompositions entre deux molécules du même corps :

$$Cy\,Hy + Cy\,Hy = Cy\,Cy + Hy\,Hy$$

$$O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right.$$

Acide acéto-benzoïque anhydre — A. acéto-benzoïque anhydre — Acide acétique anhydre — A. benzoïque anhydre

« Que si l'on trouve cette interprétation un peu recherchée, on n'en contestera pas du moins l'utilité pratique ; en effet c'est en considérant la décomposition de l'acétate de chaux par la chaleur, en carbonate de chaux et en acétone, comme une double décomposition s'effectuant entre deux molécules d'acétate de chaux, que M. Williamson a eu l'idée de distiller un mélange d'équivalents égaux de valérate et d'acétate, ce qui lui a donné du carbonate et un corps nouveau, homologue de l'acétone.

« N'oublions pas d'ailleurs que les formules chimiques ne peuvent jamais figurer que des rapports ; ces rapports, nous les rendons plus ou moins évidents par certaines images. Nous ne savons pas ce qui se passe en réalité dans l'intérieur de la molécule d'un corps lorsqu'il se transforme ; nos sens ne perçoivent la double décomposition pas autrement que l'absorption de l'oxygène ou la séparation d'un élément, par l'examen de certains rapports de composition dans les matières employées et dans les produits, et par la composition de ces rapports entre eux. Ce que nous appelons double décomposition est une simple image, uue interprétation de semblables rapports; en ramenant, comme je l'ai fait, les phénomènes de combinaison directe, de dédoublement et de déplacement au cas de double décomposition, je n'ai donc voulu que rattacher d'une manière simple certains rapports à d'autres rapports, bien moins éloignés des premiers qu'un examen superficiel ne l'indique au premier abord.

« *Un corps peut avoir plusieurs formules rationnelles.* — La double décomposition étant la forme de réaction la plus fréquente en chimie, peut-être même la forme générale de toutes les métamorphoses, on conçoit que nous la choisissions, de préférence à toutes les autres, pour la construction de nos formules rationnelles. Ce choix permet d'ailleurs le maintien de l'ancienne nomenclature dualistique et l'application de cette nomenclature aux composés organiques.

« Mais ici se présente un point sur lequel je ne saurais appeler l'attention avec assez d'insistance. La formule rationnelle d'un corps, étant une fois donnée, est-elle immuable ? ou, en d'autres termes, chaque corps n'a-t-il qu'une seule formule rationnelle ?

« Que des substances peu complexes, comme les acides, les bases et les sels de la chimie minérale, renfermant dans leur molécule un petit nombre d'atomes seulement, soient exprimés par une seule formule rationnelle, rien de plus naturel. Un composé de deux ou trois atomes simples, comme l'acide chlorhydrique ou le sulfure de potassium, n'a pas deux manières de faire la double décomposition. Mais, si le nombre des atomes est plus élevé dans une molécule, il est évident que les doubles décompositions dont elle est susceptible peuvent également être plus nombreuses. Cela est surtout vrai pour les matières organiques. Lorsqu'une semblable matière est mise en présence de différents agents capables de lui faire subir la double décomposition, il arrive souvent qu'elle ne leur présente pas le même côté pour l'attaque ; la double décomposition peut alors s'effectuer dans des sens différents. Une matière organique qui se comporte ainsi peut donc être représentée par plusieurs formules rationnelles.

« L'essence d'amandes amères, par exemple, se comporte dans beaucoup de réactions comme l'hydrure du radical benzoïle :

$$H, C^7H^5O$$

Cette formule veut dire que l'essence d'amande amères est à l'acide benzoïque ou oxyde de benzoïle ce que le gaz hydrogène est à l'eau, ou qu'elle est au chlorure de benzoïle ce que le gaz hydrogène est à l'acide chlorhydrique. Elle correspond aux réactions suivantes : le contact de l'air convertit l'essence en acide benzoïque ; le chlore transforme l'essence en chlorure de benzoïle ; l'hydrure de cuivre et le chlorure de benzoïle produisent de l'essence :

$$H^2 \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. + OO = O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} \right. + OH^2$$

2 mol. d'essence d'amandes amères — Acide benzoïque anhydre

$$H, C^7H^5O \quad + \quad Cl\,Cl \quad = \quad Cl, C^7H^5O \quad + \quad ClH$$

Essence d'amandes amères — Chlorure de benzoïle

$$Cl, C^7H^5O \quad + \quad H\,Cu^2 \quad = \quad H, C^7H^5O \quad + \quad Cl\,Cu^2$$

Chlorure de benzoïle — Essence d'amandes amères

« Mais, dans d'autres cas, la double décomposition, au lieu de s'effectuer sur un atome d'hydrogène de l'essence, porte sur l'oxygène de ce corps ; l'essence se comporte alors comme un oxyde, et non comme un hydrure. Telle est l'action de l'ammoniaque, de l'aniline, de l'hydrogène sulfuré, etc., sur l'essence d'amandes amères :

$$N^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right. + 3O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5 \\ H \end{matrix} \right. = N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^7H^5)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right. + 3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

2 mol. ammoniaque — 3 mol. d'essence d'amandes amères — Hydrobenzamide

$$N \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} C^7H^5 \\ H \\ \end{matrix} \right. = N \left\{ \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^7H^5 \\ H \end{matrix} \right. + O \left\{ \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} \right.$$

Aniline — Ess. d'amandes amères — Benzoïlanilide

« Plus la composition d'un corps est compliquée, plus évidemment sont nombreux les points d'attaque qu'il peut offrir aux agents chimiques; de là plusieurs formules rationnelles pour un semblable corps ; en vertu de ce principe, l'essence d'amandes amères représente donc à la fois l'hydrure du radical C^7H^5O et l'oxyde du radical C^7H^5.

« Voici un autre exemple qui conduit à la même conclusion. D'après les belles recherches de M. Bunsen, le cadodyle représente le métal d'une série nombreuse de combinaisons appelées oxyde de cadodyle, sulfure de cadodyle, nitrate de cadodyle, etc. Mais ce même cadodyle représente aussi le terme arséniure dans la série des combinaisons appelées oxyde de méthyle, sulfure de méthyle, nitrate de méthyle. Suivant les réactions qu'on a en vue, c'est-à-dire suivant les composés auxquels on veut rapporter le cadodyle, on pourra le représenter par la formule d'un métal (cadodylure de cadodyle).

$$As(CH^3)^2, \; As(CH^3)^2$$

ou par la formule d'un arséniure (arséniure de méthyle),

$$As^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ (CH^3)^2 \end{matrix} \right.$$

« Citons encore un troisième exemple. L'acide cyanique, les cyanates métalliques, les éthers cyaniques, sont des oxydes du radical monoatique cyanogène; l'acide sulfocyanhydrique est un sulfure du même radical :

Acide cyanique, ou oxyde de cyanogène et d'hydrogène	$CHNO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$
Cyanates métalliques, ou oxydes de cyanogène et de métal	$CMNO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ M. \end{matrix} \right.$
Ether cyanique, ou oxyde de cyanogène et d'éthyle	$C (C^2H^5) NO = O$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$
Acide sulfocyanhydrique, ou sulfure de cyanogène et d'hydrogène	$CHNS = S$	$\left\{ \begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} \right.$

« Ces formules rationnelles signifient que les corps précédents présentent de doubles décompositions dans lesquelles le radical $Cy = CN$ s'échange pour d'autres radicaux, ou qu'ils résultent de semblables doubles décompositions. Elles disent encore que l'acide cyanique et l'acide sulfocyanhydrique sont au corps appelé *chlorure de cyanogène* ce que l'eau et l'hydrogène sulfuré sont à l'acide chlorhydrique, etc.

« Mais les mêmes composés cyaniques résultent aussi de doubles décompositions, ou présentent de doubles décompositions qui ne portent pas sur le radical CN, mais sur le radical CO des combinaisons carboniques ou sur le radical CS des combinaisons sulfocarboniques. Ainsi l'acide cyanique et l'eau se décomposent en acide carbonique et en ammoniaque ; la potasse transforme l'éther cyanique en carbonate et en éthylamine ; l'acide sulfocyanhydrique résulte de la réaction de l'ammoniaque et du sulfure de carbone. Il est donc tout aussi rationnel de représenter les composés cyaniques dont nous parlons comme les azotures des radicaux biatomiques carbonyle CO et sulfocarbonyle CS :

Acide cyanique, ou azoture de carbonyle et d'hydrogène	$CHNO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ H \end{matrix} \right.$
Cyanates métalliques, ou azotures de carbonyle et d'éthyle	$CMNO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ M \end{matrix} \right.$
Ether cyanique, ou azoture de carbonyle et d'éthyle	$C (C^2H^5) NO = N$	$\left\{ \begin{matrix} CO \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$
Acide sulfocyanhydrique, ou azoture de sulfocarbonyle et d'hydrogène	$CHNS = N$	$\left\{ \begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \right.$

« Ces formules disent, par exemple, que l'acide cyanique est à l'ammoniaque ce que l'acide carbonique est à l'eau, etc. Les doubles décompositions d'où résultent les combinaisons cyaniques par les métamorphoses des combinaisons carboniques, ou qui donnent des combinaisons carboniques par la métamorphose des composés cyaniques, peuvent donc s'exprimer ainsi :

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\ \\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + O,CO$$

Acide cyanique — Eau — Ammoniaque — Ac. carbonique

$$N\left\{\begin{matrix}CO\\ \\C^2H^5\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\ \\K^2\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^5\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\ \\K^2\end{matrix}\right.$$

Ether cyanique — 2 mol. hydrate de potasse — Ethylamine — Carb. de potasse

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + S, CS = N\left\{\begin{matrix}Cs\\ \\H\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\right.$$

Ammoniaque — Sulfure de carbone — A. sulfocyanhydrique — Hydrogène sulfuré

« Le principe qu'*un seul et même corps peut avoir deux ou plusieurs formules rationnelles* sera sans doute contesté par les chimistes qui prétendent répresenter par les formules chimiques la constitution absolue des molécules ; il ne saurait, au contraire, être nié par ceux qui, comme moi, ne voient dans les formules qu'une manière de concréter certains rapports de composition et de décomposition. Je dis plus : en immobilisant en quelque sorte un corps dans une seule formule, on se cache souvent à soi-même des relations chimiques dont une autre formule donne immédiatement la perception ; en se bornant, par exemple, à se représenter l'acide cyanique comme un oxyde de cyanogène, on ne rappelle à l'esprit que les relations qui rattachent ce corps à l'acide cyanhydrique, au cyanogène, aux cyanates, aux cyanures, au chlorure de cyanogène, etc., tandis qu'on écarte de sa pensée l'acide carbonique, la carbonamide, l'urée, l'oxychlorure de carbone, tous corps qui sont aussi intimement liés à l'acide cyanique, que l'acide succinique, la succinamide, le chlorure de succinyle le sont à la succinamide ; si l'acide cyanique nous était connu dans le cyanogène et les cyanures, les chimistes l'appelleraient évidemment *carbonimide*.

« J'appelle *système de double décomposition* chacune des formules rationnelles par lesquelles on peut exprimer un corps au point de vue des échanges dont il est susceptible : l'essence d'amandes amères, le cadodyle, l'acide cyanique, offrent deux systèmes de double décomposition.

« Il peut sans doute y avoir des inconvénients dans cette application de plusieurs formules rationnelles à un seul et même corps ; ainsi elle entraîne la nécessité de l'appeler de plusieurs noms différents : l'acide cyanique sera donc aussi bien l'oxyde de cyanogène et d'hydrogène que l'azoture de carbonyle et d'hydrogène. Mais comme notre nomenclature actuelle est basée sur les doubles décompositions, on ne peut pas faire autrement que d'adopter ces deux dénominations, d'un sens d'ailleurs précis, à moins de changer entièrement le principe de la nomenclature, ce qui, dans l'état de la science, ne me paraît guère possible. Au reste, si l'on procède systématiquement dans la construction des formules rationnelles, si on les relie entre elles en les rapportant à certaines formules-types, l'inconvénient qui peut résulter de leur multiplicité se trouve en grande partie

écarté. Dans ma manière de noter, je n'ai besoin que de deux formules pour certains corps (aldéhydes, acétones, amides), une seule me suffit pour la plupart des autres corps ; l'état actuel ne nos connaissances ne comporte pas un plus grand nombre de formules rationnelles, qui se trouvent d'ailleurs limitées par le choix des formules-types auxquelles elles sont rapportées.

« *Unité de molécule ; types de double décomposition* ; *valeurs des symboles*. — Il ne suffit pas, pour l'étude raisonnée de la chimie, de préciser le sens des formules rationnelles, en les rapportant toutes à une réaction type, et de prendre pour cela, comme je le propose, la double décomposition, parce qu'elle est la forme la plus ordinaire des métamorphoses minérales et organiques ; il faut aussi faire choix d'une *unité de molécule*, susceptible de la double décomposition, et dériver de cette unité les formules de tous les autres corps. De même, après avoir formulé tous les autres corps d'après cette unité, il faut encore les classer méthodiquement, suivant leur ressemblance plus ou moins grande, en un certain nombre de groupes, pour lesquels on choisit des termes de comparaison pris eux-mêmes parmi l'unité de molécule ou ses plus proches dérivés ; on établit ainsi des *formules-types* qui facilitent singulièrement l'intelligence des réactions.

« Quant à l'unité de molécule, il n'est pas de corps qui convienne mieux à ce choix que l'*eau*, dont les éléments, si dissemblables par leurs aptitudes chimiques, interviennent dans le plus grand nombre des réactions connues. On pourrait sans doute prendre tout autre corps pour unité, mais on n'en choisiraitcertainement pas d'un usage plus commode.

« Je représente la molécule d'eau par OH^2, le poids de chaque H étant $= 1$ et celui de $O = 16$. La plupart des chimistes écrivent OH, d'autres notent $O^2\frac{H}{H}$, (valeur de $\frac{H}{H} = 1$, de $O = 8$).

« Il y a deux points à considérer dans la notation OH^2 : le premier est relatif au nombre des atomesd'hydrogène qu'elle admet dans l'eau ; le second concerne le poids moléculaire qu'elle suppose aux composés dérivant de l'eau par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène.

« Pour ce qui est du premier point, sans compter que la notation OH^2 à l'avantage de rappeler la composition de l'eau en volumes, elle est d'accord avec ce fait général en chimie organique, que *chaque radical monoatomique a deux oxydes*, l'un représentant une molécule d'eau dont un seul volume ou atome d'hydrogène est remplacée par l'équivalent d'un autre radical, l'autre représentant une molécule d'eau dont les deux volumes ou atomes d'hydrogène sont remplacés par ce radical :

Une molécule d'eau (2 volumes) :

$$O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

Oxydes du radical éthyle :

$$O \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right. \qquad O \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Alcool (2 vol.) Ether (2 vol.)

Oxydes du radical acétyle :

$$O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right. \qquad\qquad O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Ac. acétique hydraté (2 vol.) — Ac. acétique anhydre (2 vol.)

« Une notation semblable s'applique aux oxydes métalliques : un poids de 39 potassium = K étant l'équivalent de I hydrogène = H, c'est-à-dire pouvant remplacer cette quantité par double décomposition, j'écris de la manière suivante l'oxyde de potassium et l'hydrate de potasse :

Oxydes du radical potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right. \qquad\qquad O\left\{\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right.$$

Hydrate de potasse — Oxyde de potassium

« Le second point par lequel ma notation diffère essentiellement de la notation ancienne, c'est que, OH^2 représentant l'unité de molécules, j'admets que la molécule de beaucoup de corps, c'est-à-dire la quantité la plus petite possible qui, pour ces corps, intervienne dans les réactions, ne pèse que la moitié du poids qu'on lui attribue généralement. Dans mon opinion, la molécule de l'alcool est donc C^2H^6O, et non $C^4H^{12}O^2$; celle de l'acide acétique est $C^2H^4O^2$, et non $C^4H^8O^4$, etc. ; si l'on écrit la molécule de l'eau OH^2 ou $O\overline{H}$, il faut selon moi, dédoubler les formules d'un grand nombre de substances pour qu'elles soient correctes. Plusieurs chimistes, à qui ce point semble aujourd'hui parfaitement avéré, préfèrent maintenir les formules des corps que je dédouble, pour doubler au contraire la formule de l'eau, en écrivant O^2H^4 : cela revient sans doute au même ; mais ces chimistes, pour rester conséquents, devront aussi doubler les formules de tous les oxydes, sulfures, sulfates, carbonates, oxalates, etc, et je ne vois pas trop quel avantage peut offrir l'emploi de ces formules doubles.

« Quelles sont les preuves, me demandera-t-on, sur lesquelles je fonde la nécessité de dédoubler beaucoup de formules, notamment celle des alcools, des aldéhydes, des hydrocarbures et d'un grand nombre d'acides et de leurs sels, la molécule de l'eau étant représentée par OH^2 ? Ces preuves sont tirées des fonctions chimiques de ces corps, ainsi que de leurs propriétés physiques.

« En voici quelques-unes. Lorsque l'on compare à l'état de vapeur, ***sous le même volume***, la composition des corps volatils qui dérivent des acides organiques ou minéraux, notamment la composition de leurs éthers neutres et de leurs chlorures, on trouve précisément les quantités qui correspondent à celles que j'admets comme l'expression des molécules de ces acides. Ainsi, dans mon opinion, si la molécule de l'acide sulfurique est représentée par SH^2O^4, la molécule de l'acide acétique sera $C^2H^4O^2$, c'est-à-dire l'ancienne formule dédoublée :

Une molécule d'acide sulfurique $\qquad SH^2O^4 = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right.$

Une molécule d'acide acétiqne $\qquad C^2H^4O^2 = O\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right.$

On a, en effet :

Volumes égaux (2 vol.)	de sulfate de méthyle	O^2	$\left\{ \begin{array}{l} SO^2 \\ (CH^3)^2 \end{array} \right.$
	d'acétate de méthyle	O	$\left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O \\ CH^3 \end{array} \right.$
Volumes égaux (2 vol.)	de chlorure sulfurique		Cl^2, SO^2
	de chlorure acétique		Cl, C^2H^3O

« Toute la question des acides polybasiques est comprise dans cette nécessité de dédoubler la formule de l'acide acétique, celle de l'acide sulfurique étant maintenue ; l'acide sulfurique, en effet, est un acide bibasique, tandis que l'acide acétique est un acide monobasique, tout comme l'acide phosphorique est un acide tribasique.

« La composition et la basicité des acides conjugués conduisent à la même conclusion. On verra plus loin que, si l'on prend une matière organique quelconque et qu'on y fasse agir l'acide sulfurique et l'acide nitrique, la quantité la plus petite possible d'acide sulfurique intervenant dans la réaction est toujours SH^2O^4, tandis que la quantité la plus petite possible d'acide nitrique est toujours NHO^3, c'est-à-dire l'ancienne formule dédoublée : c'est que l'acide nitrique est également un acide monobasique, comme l'acide acétique. Si, de plus, on considère la basicité des acides conjugués, tels que l'acide sulfo-benzoïque, l'acide nitro-cinnamique, l'acide sulfo-acétique, on la trouve soumise à une loi constante qui ne devient évidente qu'autant qu'on représente, comme moi, la molécule de l'acide acétique, de l'acide nitrique, de l'acide cynnanique, de l'acide benzoïque, etc., par la moitié des formules qui leur sont attribuées dans l'ancienne théorie.

« Non seulement la densité à l'état de vapeur des corps qui, comme les éthers neutres ou les chlorures d'acides sont extrêmement analogues sous le rapport des fonctions chimiques, vient à l'appui du dédoublement que ma notation fait subir aux formules d'un grand nombre de corps ; d'autres caractères physiques, tels que le point d'ébullition, le volume spécifique, etc. justifient aussi ce dédoublement. Qu'on lise à ce sujet les excellents travaux de M. Hermann Kopp, et l'on y verra que les alcools, les éthers, les acides gras volatils, présentent des régularités parfaites dans leurs points d'ébullition, régularités qui ne se conçoivent qu'autant qu'on dédouble la formule de l'alcool, celle de l'éther étant conservée, ou qu'on dédouble celle de l'acide acétique hydraté, celle de l'acide acétique anhydre étant maintenue. La considérations des volumes spécifiques a conduit M. Kopp aux mêmes résultats. Des régularités semblables viennent d'être observées par M. Wurtz dans les propriétés physiques des métaux organiques (des soi-disant radicaux) correspondant aux alcools : là aussi on constate, entre les densités et les points d'ébullition, des relations extrêmement régulières, dont on ne peut se rendre compte qu'en écrivant, comme moi, les molécules du méthyle, de l'éthyle, etc. (le molécule de l'eau étant OH^2), par les formules $C^2H^6 = CH^3CH^3$, et $C^4H^{10} = C^2H^5, C^2H^5$, c'est-à-dire par des formules doubles de celles qu'attribuent à ces corps les anciennes théories.

« Après avoir adopté la formule de l'eau comme unité de molécules il s'agit de montrer comment on en dérive les autres corps, et quelles sont les formules-types qu'il convient de choisir pour y rapporter toutes les formules chimiques.

« En disant : tel corps dérive du type eau, ou représente de l'eau dont le radical oxygène ou le radical hydrogène est remplacé par tel autre radical, je n'entends pas exprimer la manière dont les éléments sont arrangés dans le corps auquel cette comparaison est appliquée ; je crois avoir suffisamment précisé le sens que j'attribue aux formules chimiques, pour qu'on ne puisse pas se méprendre à cet égard. Quelques chimistes cependant, saisissant mal ma pensée, supposent à mes types la même signification qu'aux types moléculaires sur lesquels M. Dumas a développé, il y a longtemps déjà, des spéculations fort ingénieuses ; mais je dois réclamer contre cette assimilation, quelque précieux qu'un aussi haut patronage puisse être pour le succès de mes vues ; car, à la vérité, il n'y a de semblable que le nom, emprunté à la langue vulgaire, et mes types signifient tout autre chose que les types de M. Dumas, ceux-ci se rapportant à l'arrangement supposé des atomes dans les corps, arrangement qui, dans mon opinion, est inaccessible à l'expérience.

« Mes types sont des types de *double décomposition*. L'eau, dans une infinité de doubles décompositions, peut échanger son oxygène et son hydrogène pour d'autres éléments (radicaux simples), ou pour des groupes d'éléments (radicaux composés). Or je rapporte les corps au type eau, lorsqu'on peut opérer sur eux de semblables échanges, et que les produits de ces mélanges présentent entre eux des relations chimiques semblables à ceux qui existent entre les produits résultant de la substitution d'autres radicaux à l'un des radicaux de l'eau. Je dérive, par exemple, l'éther du type eau, parce qu'on peut, par double décomposition, remplacer dans l'éther l'oxygène par son équivalent de chlore, de brome, de soufre, ou d'azote, pour former le chlorure d'éthyle, le bromure d'éthyle, le sulfure d'éthyle ou l'azoture d'éthyle (éthylamine), et que les produits de ces mélanges sont entre eux dans les mêmes rapports chimiques que le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'azoture d'hydrogène (ammoniaque), résultant de la substitution des radicaux chlore, brome, soufre, et azote, au radical oxygène de l'eau. Voici ce que j'entends dire par rapports chimiques semblables. Les réactions qu'offre un corps, les transformations, les doubles décompositions dont il est susceptible, ne sont pas fortuites ; elles sont au contraire, liées entre elles par la plus étroite solidarité, et chacun sait que la connaissance d'une seule réaction suffit souvent pour la prévision de beaucoup d'autres.

« Or, sachant que le type eau ou oxyde d'hydrogène donne, avec certains réactifs, du chlorure d'hydrogène, si l'expérience m'apprend également que l'éther ou oxyde d'éthyle se transforme, par une réaction semblable, en chlorure d'éthyle, je fais dériver l'éther du type eau, car la solidarité des réactions m'indique l'existence d'un bromure d'éthyle, d'un sulfure d'éthyle, et la possibilité de produire ces composés avec des réactifs analogues à ceux qui donnent les termes correspondants à radical hydrogène.

« Si l'on obtient, par exemple, du chlorure d'hydrogène avec l'eau et le perchlo-

rure de phosphore, du bromure d'hydrogène avec l'eau et le perbromure de phosphore, du sulfure d'hydrogène avec l'eau et le persulfure de phosphore, et que, d'un autre côté, on produise du chlorure d'éthyle avec l'éther et le perchlorure de phosphore, du bromure d'éthyle avec l'éther et le perbromure de phosphore, du sulfure d'éthyle avec l'éther et le persulfure de phosphore, je dis que le chlorure d'éthyle, le bromure d'éthyle et le sulfure d'éthyle sont entre eux dans les mêmes relations chimiques que le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène et le sulfure d'hydrogène. Les composés cités à radical éthyle, sont donc les termes qui, sous le rapport de la composition et des échanges dont ils sont susceptibles, correspondent chimiquement aux termes mentionnée à radical hydrogène.

« Sans doute ce n'est pas toujours dans les mêmes circonstances et par l'emploi des réactifs identiquement les mêmes qu'on produit les termes qui se correspondent; car la température et la pression auxquelles on opère, l'état, la volatilité, la solubilité, la masse des corps mis en présence, sont autant de conditions qui influent sur les réactions chimiques, d'une manière variable, et d'après des lois qui nous sont encore inconnues. Néanmoins, on ne saurait, ce me semble, se méprendre sur le sens que j'attache au mot *types* : en dérivant un corps du type eau, j'entends exprimer qu'à ce corps, considéré comme oxyde, il correspond un chlorure, un bromure, un sulfure, un azoture, etc., susceptibles de doubles décompositions, ou résultant de doubles décompositions analogues à celles que présentent l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, etc., ou qui donnent lieu à ces mêmes composés. Le type est donc l'unité de comparaison pour tous les corps qui, comme lui, sont susceptibles d'échanges semblables, ou résultent d'échanges semblables. Comme toute double décomposition n'est, en définitive, que l'interprétation en langage chimique d'une équation renfermant quatre termes, on peut dire qu'un type est le terme constant auquel équivaut un corps dans une série de semblables équations.

« Pour dériver un corps du type eau, il faut connaître au moins une réaction dans laquelle ce corps se transforme par double décomposition, ou dans laquelle il se produit par double décomposition. On trouve ainsi quels sont les *radicaux* de ce corps, susceptibles d'être transportés, dans ces échanges, à la place du radical hydrogène ou du radical oxygène de l'eau.

« En procédant ainsi sur tous les corps de la chimie, et en réunissant par groupes les corps qui offrent entre eux certaines ressemblances sous le rapport de leur aptitude à subir la double décomposition, ou sous le rapport de leur mode de formation par double décomposition, on arrive à ce résultat, que les corps qui se ressemblent le plus ont toujours un radical commun. Ainsi les oxydes qui dérivent de l'eau par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène, et qui ont de commun le radical oxygène, les oxydes, dis-je, se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent aux corps contenant des radicaux autres que l'oxygène ; de même, si le radical oxygène de l'eau est remplacé par le radical chlore, comme dans les chlorures où le radical chlore est commun, on trouve que ceux-ci se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent aux

oxydes ou, en général, aux corps renfermant des radicaux autres que le radical chlore, etc.

« D'après cela, pour faciliter la classification des corps selon leurs fonctions, on peut, au lieu de prendre l'eau seulement pour formule-type, y joindre, comme types dérivés, des composés qui résultent de la substitution du radical oxygène de l'eau, tels que le chlorure d'hydrogène, l'azoture d'hydrogène, etc., pourvu qu'on précise au préalable comment ces derniers types dérivent du type eau. L'étude des composés organiques prouve que les quatre types eau, acide chlorhydrique, ammoniaque, hydrogène, suffisent pour une classification méthodique.

« Ces quatre *formules-types* se notent de la manière suivante :

Eau	OH^2	volumes égaux
Acide chlorhydrique	ClH	
Ammoniaque	NH^3	
Hydrogène	HH	

« Le type eau comprend les oxydes (bases, acides, sels, alcools, etc.), les sulfures, les séléniures et les tellurures.

« Le type acide chlorhydrique comprend les chlorures, les fluorures, les bromures, les iodures et les cyanures.

« Le type ammoniaque comprend les azotures et les phosphures.

« Le type hydrogène comprend les hydrures métalliques et les métaux (arséniures, antimoniures, etc.) ».

Montrons par quelques exemples comment Gerhardt faisait dériver de ces quatre types tous les corps de la chimie.

Du type *eau* dérivent tous les oxydes, les hydrates, les alcools, les éthers :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2$ Eau

$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} O^2$ Potasse

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O^2$ Hydrate de potasse

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} O^2$ Hydrate d'éthyle (alcool)

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2$ Oxyde d'éthyle (éther)

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\H\end{matrix}\right\} O^2$ Hydrate d'acétyle (acide acétique)

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\C^4H^3O\end{matrix}\right\} O^2$ Oxyde d'acétyle (a. acétique anhydre)

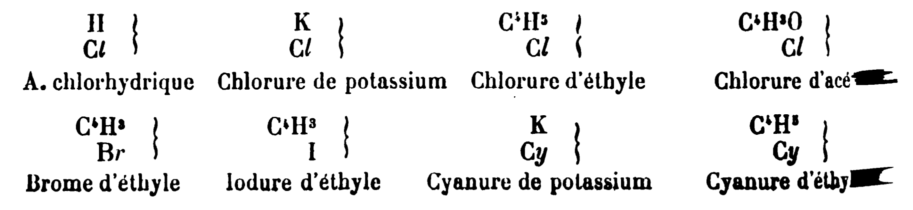
$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2$ Oxyde d'acétyle et d'éthyle (acétate d'acétyle)

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\K\end{matrix}\right\} O^2$ Acétate de potassium

$\left.\begin{matrix}AzO^3\\H\end{matrix}\right\} O$ Acide azotique

$\left.\begin{matrix}AzO^3\\K\end{matrix}\right\} O^2$ Azotate de potassium

Le type *acide chlorhydrique* comprend les chlorures, les bromures, les iodure et les cyanures.



$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ A. chlorhydrique

$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de potassium

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'éthyle

$\left.\begin{matrix}C^4H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'acé

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Br\end{matrix}\right\}$ Brome d'éthyle

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}$ Iodure d'éthyle

$\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}$ Cyanure de potassium

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cy\end{matrix}\right\}$ Cyanure d'éthy

Le type ammoniaque comprend les azotures basiques (ammoniaques composées), les azotures acides (amides) et les azotures mixtes ou alcalamides :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{C^4H^5}\end{matrix}\right.$$

Ammoniaque Ethylamine Diéthylamine Triéthylamine

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^3}\\ \mathrm{C^4H^3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{C^4H^3O^4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$$

Acétamide Diacétamide Ethylacétamide

Le type hydrogène comprend les hydures, les hydrocarbures, les métaux :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^8H^8}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^3}\\ \mathrm{C^4H^3}\end{matrix}\right\}$$

Hydrogène — Hydrure de méthyle — Hydrure de benzoïle (aldéhyde benzélique) — Méthylure de méthyle (hydrure d'éthylène)

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{Cu}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}$$

Potassium — Hydrure de cuivre

« Ce système ingénieux, fait remarquer M. Berthelot, offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs, sur lesquels on s'habitue à raisonner et qui finissent par prendre dans l'esprit la place des corps véritables et réellement existants. Développé peu à peu dans les écrits des chimistes contemporains, il en est venu à une complication et à un arbitraire tels, qu'il est souvent plus difficile de remonter des radicaux aux corps réels, que de faire intervenir directement ceux-ci dans les réactions.

Mais on connaissait en chimie minérale et en chimie organique des acides bi et tribasiques, tels que l'acide sulfurique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique trihydraté, etc., susceptibles d'échanger deux ou trois atomes d'hydrogène contre deux ou trois atomes de métal. Comment rattacher ces types à la théorie des types de Gerhardt, ou plus rigoureusement au type *eau* ? C'est alors que M. Williamson imagina les *types condensés*. Il supposa que, dans ces cas, la molécule de l'acide correspond non à une seule molécule d'eau, mais à deux ou à plusieurs molécules d'eau condensées en une seule ; le radical qui se substitue remplace simultanément l'atome d'hydrogène dans chacune des molécules d'eau, et le nombre de celles-ci est égal au degré de basicité de l'acide.

Exemples :

Type simple — Acide acétique — Acide azotique

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{AzO^2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Type doublé — Acide succinique — Acide sulfurique

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C^4H^4O^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{SO^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \qquad \mathrm{H}\}\,\mathrm{O} \qquad \mathrm{H}\}\,\mathrm{O}$$

En 1854, une notion nouvelle fut introduite dans la science par les recherches de M. Berthelot sur la synthèse des corps gras. Cet éminent chimiste parvint à reproduire artificiellement les corps gras par l'union de la glycérine avec les acides gras, combinaison qui est corrélative d'une élimination d'eau. En mettant la glycérine en contact avec d'autres acides que les acides gras, avec l'acide acétique, par exemple, il fut conduit à la synthèse de véritables éthers de la glycérine. La glycérine est donc un alcool; mais cet alcool se distingue de l'alcool ordinaire, de l'esprit de bois, etc., par ce fait que la même réaction peut être répétée trois fois avec une même acide, pour une seule molécule de glycérine. Ainsi la glycérine peut donner avec l'acide margarique trois margarines, qui sont :

La monomargarine	$C^6H^2 (H^2O^2)(H^2O^2)(C^{32}H^{32}O^4)$
La dimargarine	$C^6H^2 (H^2O^2)(C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)$
La trimargarine	$C^6H^2 (C^{32}H^{32}O^4)\ C^{32}H^{32}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)$

De même avec l'acide stéarique et l'acide oléique, la glycérine donne trois stéarines et trois oléines :

La monostéarine	$C^6H^2 (H^2O^2 (H^2O^2)(C^{36}H^{36}O^4)$
La distéarine	$C^6H^2 (H^2O^2)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$
La tristéarine	$C^6H^2 (C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$
La monooléine	$C^6H^2 (H^2O^2)(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)$
La dioléine	$C^6H^2 (H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)$
La trioléine	$C^6H^2 (C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)(C^{36}H^{34}O^4)$

Ainsi avec le même acide gras, la glycérine donne trois éthers, de même que l'acide phosphorique donne trois sels avec la même base. Pour exprimer cette puissance alcoolique triple, M. Berthelot se servit du terme *alcool polyatomique*, mot correspondant à l'expression *polybasique* consacré aux acides.

Wurtz fit rentrer les faits nouveaux découverts par M. Berthelot dans la théorie des types et des substitutions; il appliqua à la glycérine la théorie des types condensés. Trois molécules d'eau sont condensées en une seule; chacune d'elles ayant perdu un atome d'hydrogène, celui-ci est remplacé par le tiers de la puissance substituante d'un radical, le glycérile C^3H^5 :

$$\begin{array}{lll} & H & \} O \\ C^3H^5 & -H & \} O, \\ & H & \} O \end{array}$$

« De ce rapprochement, dit M. Schültzenberger, naquit une idée heureuse qui se traduisit bientôt en une découverte importante.

« Le radical glycérile C^3H^5, triatomique, ne diffère du radical propyle C^3H^7, qui est monoatomique dans l'alcool propylique :

$$\left.\begin{array}{l} C^3H^7 \\ H \end{array}\right\} O$$

c'est-à-dire qui ne remplace qu'un atome d'hydrogène, ne diffère, disons-nous, que par deux atomes d'hydrogène en moins. C'est donc en perdant H^2 que C^3H^7 devient triatomique, de monoatomique qu'il était.

« Dès lors, l'atomicité ou la capacité de saturation dépend du nombre des atomes d'hydrogène combinés à un même groupement de carbone. Le carbure C^2H^6 est saturé ; enlevons-lui un atome d'hydrogène, nous avons l'éthyle C^2H^5, ou le radical monoatomique de l'alcool, qui remplace H dans une molécule d'eau :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

« Enlevons H^2, nous formons C^2H^4, auquel manqueront deux unités de saturation, qui sera biatomique et devra pouvoir tenir la place de deux atomes d'hydrogène empruntés à deux molécules d'eau. Celles-ci se trouveront ainsi soudées l'une à l'autre par l'influence de ce radical.

« C^2H^4 est évidemment un radical biatomique, puisqu'il s'unit directement à Cl^2, à Br^2, à I^2, pour former la liqueur des Hollandais, le bromure ou l'iodure d'éthylène. Il restait à voir s'il peut réellement, comme les analogies semblaient l'indiquer, se substituer à deux atomes d'hydrogène empruntés à deux molécules d'eau.

« C'est guidé par ces raisonnements que M. Wurtz institua les expériences mémorables qui le menèrent à la synthèse du glycol ou du premier alcool biatomique.

« L'iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$ fut mis en présence de l'acétate d'argent $C^2H^3O.AgO$; l'iode se combina à l'argent, emprunté évidemment à deux molécules d'acétate, et les trois autres résidus C^2H^4, $C^2H^3O.O$, $C^2H^3O.O$, se soudèrent pour former un véritable éther acétique, contenant deux fois le radical acétyle et un seul radical alcoolique C^2H^4, qui tient la place de deux atomes d'hydrogène :

$$C^2H^4 \begin{cases} C^2H^3O \} O \\ C^2H^3O \} O \end{cases}$$

« Enfin, la potasse dédoublait cet éther, à la manière d'un corps gras, en deux molécules d'acide acétique, plus une molécule d'alcool biatomique, le glycol :

$$C^2H^4 \begin{cases} C^2H^3O \} O \\ C^2H^3O \} O \end{cases} + H^4O^2 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \hline \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix} + C^2H^4 \begin{cases} H \} O \\ H \} O \end{cases}$$

1 molécule de diacétate de glycol	Eau	2 molécules d'acide acétique	1 molécule de glycol

« En se fondant sur l'ensemble de ces notions théoriques, théorie des types de Gerhardt, théorie des radicaux ou résidus monoatomiques, diatomiques,

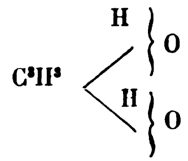
triatomiques, etc., la chimie organique continua à étendre ses conquêtes. Des découvertes successives venaient confirmer de plus en plus la justesse des vues qui avaient servi de point de départ.

« MM. Wurtz et Friedel démontraient, dans un beau travail sur l'acide lactique, que ce corps remplit deux fonctions distinctes. D'un côté, il échange facilement un atome d'hydrogène contre un atome de métal, en donnant des lactates $C^3H^5MO^3$.

« Un second atome d'hydrogène peut, d'autre part, être remplacé par un radical d'acide. L'acide lactique est donc à la fois acide et alcool : il est biatomique et monoatomique et dérive de deux molécules d'eau soudées par le radical C^3H^4O ; en raison de l'oxygène qu'il renferme, ce dernier imprime à l'un des atomes d'hydrogène typiques le caractère acide, tandis que l'autre conserve le caractère alcoolique :

$$C^3H^4O \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \begin{matrix} \}\,O \\ \}\,O \end{matrix}$$

« C^3H^4O est biatomique, parce qu'il dérive du carbure saturé C^3H^8 par la p[illegible] de deux unités de saturation. C^3H^4O équivaut, en effet, à C^3H^6 (O équiva[illegible] H^2). Or C^3H^6 biatomique substitué à H^2 dans deux molécules d'eau donne le pylglycol, qui est deux fois alcool.



« On connaissait ainsi la cause de la variation de l'atomicité d'un radic[illegible]l, e pour en évaluer le degré il suffisait de le comparer au carbure saturé conte[illegible]nant le même nombre d'atomes de carbone.

« Les carbures saturés rentrent généralement dans la formule C_nH_{2n+2}. Restait à trouver la raison de cette loi de saturation. Kekulé est allé la chercher dans la nature de l'élément spécial à toutes les combinaisons organiques, dans la propriété du carbone.

« De la notion de l'atomicité des radicaux composés à celle de l'atomicité ou de la capacité de saturation des corps simples, il n'y avait qu'un pas. A vrai dire, il avait été déjà franchi par M. Wurtz.

« A la suite d'un mémoire sur une nouvelle classe de radicaux composés organiques, ce savant développe diverses considérations sur la théorie des types de Gerhardt et sur les volumes occupés par les molécules de ces types. Il fait remarquer que l'eau peut être dérivée du type H. H deux fois condensé par la substitution de O diatomique à H^2 ; que, de même l'ammoniaque AzH^3 dérive du type H. H trois fois condensé ou de H^3. H^3 par la substitution de Az triatomique à H^3. La biatomicité de l'oxygène, la triatomicité de l'azote étaient du reste implicitement admises depuis longtemps et avaient servi de base, avec un autre

angage, à la classification des métalloïdes. Pour arriver où nous en sommes aujourd'hui, il suffisait d'étendre à l'hydrogène protocarboné CH^4 le même raisonnement, et de dire que CH^4 dérive du type hydrogène quatre fois condensé ou de $H^4.H^4$ par la substitution de C tétratomique à H^4. C'est ce que fit M. Kekulé trois ans plus tard.

« Si l'on envisage, dit-il, les combinaisons les plus simples du carbone, le « gaz des marais, le chlorure de méthyle, le perchlorure de carbone, le chloro« forme, l'acide carbonique, l'oxychlorure de carbone, le sulfure de carbone, « l'acide cyanhydrique, etc., on est frappé de ce fait que la quantité de carbone « que les chimistes ont reconnu étant la plus petite qui puisse entrer dans un composé et qu'ils considèrent comme représentant le poids relatif de l'atome, sert toujours à fixer 4 atomes d'un élément monoatomique ou 2 atomes d'un élément biatomique, et qu'en général la somme des unités chimiques (unités de substitution) combinées à l'atome de carbone est égale à 4. On est ainsi conduit à envisager le carbone comme un élément tétratomique ou tétrabasique. Le carbone doit donc se placer à la suite des trois premiers groupes d'éléments :

Hydrogène, chlore, brome, iode fluor	Monoatomiques
Oxygène, soufre	Biatomiques
Azote	Triatomique
Carbone	Tétratomique

« Les combinaisons saturées à 1 atome de carbone rentrent toutes dans l'une des formes :

$$CR^4{}_{I}\,;\ CR^2{}_{II}\,;\ CR_{II}R^2\,;\ CR_{III}R\,;\ CR_{IV}$$

« Telles sont :

« Le formène CH^4, le perchlorure de carbone CCl^4, le chloroforme $CHCl^3$, le chlorure de méthyle CH^3Cl, le chlorure de méthyle monochloré CH^2Cl^2 correspondant au type CR^4 ; l'acide carbonique CO^2, le sulfure de carbone CS^2 ; l'oxysulfure de carbone CSO appartenant au type $CR^2{}_{II}$; l'oxychlorure de carbone $COCl^2$, dérivé du type $CR_{II}R^2{}_{I}$; l'acide cyanhydrique CAzH, qui corres« pond au type $CR_{III}R$. »

« Dans les composés contenant 2 ou plusieurs atomes de carbone, la saturation étant toujours atteinte avant que le nombre des unités chimiques soit égal à quatre fois celui des atomes de carbone, M. Kekulé admet qu'une portion des atomicités de cet élément sert à relier entre eux les atomes du carbone...

« Les publications scientifiques, surtout en Allemagne, ajoute M. Schültzenberger, sont remplies de discussions sur la position qu'il convient de donner à tel ou tel radical imaginaire. Les formules de structure proposées pour un même corps y sont tour à tour attaquées et défendues. Pour beaucoup d'esprits trop absolus, la chimie n'a plus d'autre fin ; on manie *sur le papier* des atomes de carbone munis chacun de quatre crochets ; on les attache les uns aux autres de toutes les façons possibles, par un, par deux ou par trois crochets ; les crochets qui restent servent à suspendre de l'hydrogène, de l'hydroxyde, de l'oxygène, du méthyle, de l'éthyle, etc.

« De semblables tentatives ne sont pas à rejeter d'une façon absolue. Que le

savant se serve d'un fil conducteur pour préciser par une figure, par un symbole, les relations de transformation et les voies au moyen desquelles il croit arriver à la synthèse de tel ou tel corps, rien de mieux et de plus légitime. Chacun a le droit et le devoir de prendre, comme stimulant de ses expériences, le procédé qui lui semble le plus apte à le maintenir dans la bonne voie ; mais les hypothèses ne doivent être produites qu'avec réserve et maturité.

« Si beaucoup d'esprits sérieux refusent encore aujourd'hui d'entrer dans la voie frayée par les atomistes et d'adopter ce que ce système offre réellement de bon et d'utile, la faute en est surtout aux exagérations et à l'extension par trop idéale qu'on lui a donné quelquefois ».

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Il n'y a pas longtemps encore, tous les traités de chimie organique, celui de Regnault par exemple, commençait par la description des composés les plus complexes, comme les substances albuminoïdes, le ligneux, la matière amylacée, etc., c'est-à-dire qu'on suivait une marche opposée à celle de la chimie minérale qui commence par étudier les corps simples, et s'élève ensuite graduellement aux composés binaires, ternaires, etc. qui résultent de la combinaison de ces corps simples pris deux à deux, trois à trois, etc. Depuis la publication du *Traité de chimie organique fondée sur la synthèse de M. Berthelot*, c'est-à-dire à partir de 1860, on a abandonné cette voie irrationnelle, et aujourd'hui on peut présenter l'ensemble de la chimie organique avec toute rigueur, en marchant du simple au composé, du connu à l'inconnu. En effet, les diverses substances organiques peuvent être divisées en un certain nombre de groupes, d'après les fonctions chimiques qu'elles sont susceptibles de remplir, d'après leur composition et leurs propriétés principales. Ces groupes sont :

Les carbures d'hydrogène ;
Les alcools ;
Les aldéhydes ;
Les acides ;
Les éthers ;
Les alcalis ;
Les amides ;
Les radicaux métalliques composés.

Les carbures d'hydrogène. — Les carbures d'hydrogène sont les composés binaires formés par le carbone uni à l'hydrogène : ce sont les plus simples des composés organiques. Tels sont :

Le gaz des marais	C^2H^4.
L'acétylène	C^4H^2.
Le gaz oléfiant	C^4H^4.
etc.	

Les alcools. — Les alcools sont des composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Le caractère fondamental de cette classe est de se dé-

doubler, au contact des acides, en des produits qu'on désigne sous le nom d'éthers, et en eau. Tels sont :

L'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$.
La glycérine $C^6H^8O^6$.
etc.

Les *glucosides* sont des combinaisons de la glucose avec les acides, les alcools, les phénols, les aldéhydes, formées avec séparation des éléments de l'eau.

Les phénols sont des alcools particuliers dérivés des carbures polyacétyléniques, et spécialement des carbures benzéniques ; ils forment des éthers en se combinant aux acides, avec élimination des éléments de l'eau.

Les *aldéhydes.* — Les aldéhydes sont composés, comme les alcools, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; mais ils sont les premiers termes de l'oxydation des alcools, laquelle leur enlèvent simplement de l'hydrogène.

Ainsi, si l'on enlève de l'hydrogène à l'alcool ordinaire, on obtient l'aldéhyde ordinaire :

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Les *acétones,* ou aldéhydes secondaires, sont les aldéhydes des alcools secondaires ; elle dérivent de ces alcools par perte de H^2, comme les aldéhydes ordinaires dérivent des alcools primaires.

Les acides.— L'oxydation plus avancée des alcools produit les acides. Cette oxydation a pour résultat de fixer de l'oxygène et d'enlever, en même temps, de l'hydrogène.

Ainsi l'acide acétique dérive de l'alcool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$$

Il en est de même de l'acide oxalique :

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2\ H^2O^2$$

Les éthers.— Les éthers résultent de l'union des alcools soit avec les acides, soit avec les aldéhydes, soit des alcools entre eux.

Ainsi l'alcool ordinaire donne avec l'acide chlorhydrique l'éther chlorydrique :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^4\ (HCl) + H^2O^2$$

et avec l'aldéhyde il produit l'acétal :

$$2\ C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 - H^2O^2 = C^{12}H^{14}\ O^4$$

L'alcool uni à un autre alcool donne aussi des éthers, qu'on désigne sous le nom d'éthers mixtes.

Les alcalis. — Les alcalis résultent de l'union de l'ammoniaque avec les alcools et les aldéhydes.

Ainsi l'éthylamine dérive de l'acool ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + AzH^3 = C^4H^7Az + H^2O^2$$

Les *alcaloïdes naturels* sont des composés extraits des végétaux, qui jouissent de la propriété de s'unir aux acides, à la façon de l'ammoniaque pour former des sels.

Les amides. — Les amides résultent de l'union de l'ammoniaque avec les acides, avec élimination des éléments de l'eau.

L'acétamide dérive, par exemple, de l'acide acétique :

$$C^4H^4O^4 + AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2$$

Les ammoniaques composées résultent de la substitution des éléments de l'eau par l'ammoniaque, dans les alcools, à volumes égaux ; telle est la réaction entre l'alcool et l'éthylamine :

$$C^4H^4 (H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^4\ AzH^3 + H^2O^2$$

C'est Wurtz qui a donné à ces corps le nom d'ammoniaques composées, et c'est lui qui découvrit, qu'en distillant les éthers cyaniques avec des alcalis, on donne naissance à un carbonate alcalin et à une nouvelle base semblable à l'ammoniaque par ses propriétés.

Les radicaux métalliques composés. — Ce sont des composés artificiels qui renferment des métaux associés au carbone et à l'hydrogène, et dont un grand nombre peut entrer en réaction, comme ces métaux, pour former des composés analogues ; tels sont : le zinc-éthyle $(C^4H^5Zn)^2$, le zinc-méthyle $(C^2H^3Zn)^2$, etc.

Fonctions mixtes. — Il existe plusieurs séries d'alcools : les uns peuvent s'unir à un seul atome d'acide, en perdant une seule molécule d'eau ; les autres sont capables de s'unir à deux atomes d'acide avec élimination de deux molécules d'eau, ce sont les glycols. Enfin, il existe dans les corps gras un alcool triatomique qui s'unit avec trois molécules d'acide acétique en perdant trois molécules d'eau.

Les alcools de la première série portent le nom d'alcools monoatomiques ; ceux de la deuxième, le nom d'alcools diatomiques, et ceux de la troisième, le nom d'alcools triatomiques.

Les alcools à fonctions mixtes sont les dérivés des alcools polyatomiques, modifiés par des réactions incomplètes. Parmi ces corps, on distingue :

1° Les *alcools aldéhydes.* — Le glycol $C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2)$, alcool diatomique, donne par la perte d'hydrogène, l'aldéhyde glycollique, $C^4H^2 (H^2O^2) [O^2(-)]$.

2° Les *alcools-éthers.* — La glycérine, $C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2)$ alcool triatomique en s'unissant avec un seul équivalent d'acide stéarique, produit la monostéarine : $C^6H^2 (C^{36}H^{36}O^4) (H^2O^2) (H^2O^2)$.

3° Les *alcools-acides.* — L'acide lactique $C^6H^4 (H^2O^2) (O^4)$, dérive du polyglycol $C^6H^4 (H^2O^2) (H^2O^2)$.

4° Les *alcools-alcalis.* — Le glycol, $C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2)$ donne, lorsqu'on remplace (H^2O^2) par l'ammoniaque, un alcali ayant pour formule $C^4H^2 (H^2O^2) (AzH^3)$.

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE ET LEURS DÉRIVÉS

CARBURES D'HYDROGÈNE

Le carbone, en s'unissant à l'hydrogène, donne naissance à une série de composés, connus sous le nom de carbures d'hydrogène ; ils affectent tantôt l'état gazeux, tantôt l'état liquide ou solide.

Ce qui caractérise surtout un carbure d'hydrogène, c'est le rapport qui existe entre ses deux constituants, c'est-à-dire entre le carbone et l'hydrogène : aussi ce rapport a-t-il été pris comme point de départ pour diviser les carbures d'hydrogène en un certain nombre de séries, qui sont :

1re série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n+2}$ (carbures forméniques).

Si nous faisons successivement dans cette formule $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4$, etc., nous aurons la série des combinaisons suivantes :

Formène ou gaz des marais	C^2H^4
Hydrure d'éthylène	C^4H^6
— de propylène	C^6H^8
— de butylène	C^8H^{10}
— d'amylène	$C^{10}H^{12}$
— de mélissène	$C^{14}H^{16}$

dans lesquelles le nombre des équivalents d'hydrogène surpassent de deux unités celui du carbone. Ce sont les carbures les plus riches en hydrogène.

2e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n}$ (carbures éthyléniques).

Le premier terme connu de cette série est l'éthylène C^4H^4 : nous aurons donc :

Ethylène	C^4H^4
Propylène	C^6H^6
Butylène	C^8H^8
Amylène	$C^{10}H^{10}$
Hexylène	$C^{12}H^{12}$
etc.	

Ces composés sont formés par un nombre égal d'équivalents de carbone et d'hydrogène.

3e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-2}$ (carbures acétyléniques).

Acétylène C^4H^2
Allylène C^6H^4
Crotonylène C^8H^6
Valérylène $C^{10}H^8$

Dans ces carbures, le nombre d'équivalents du carbone surpasse de deux unités celui des équivalents de l'hydrogène.

4e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{n-4}$ (carbures camphéniques).

Dans cette série, dont le type est le camphène $C^{20}H^{16}$, se trouvent les nombreux isomères de l'essence de térébenthine.

5e série. — Carbures de la formule $C^{2n}H^{2n-6}$ (carbures benzéniques).

Cette série comprend la benzine et ses homologues :

Benzine $C^{12}H^6$
Toluène $C^{14}H^8$
Xylène $C^{16}H^{10}$
etc.

Enfin il existe un certain nombre d'autres séries de plus en plus pauvres en hydrogène : $C^{2n}H^{2n-8}$, $C^{2n}H^{2n-10}$, etc.

Les propriétés chimiques générales sont à peu de chose près les mêmes pour chacune de ces séries, tandis que les propriétés physiques varient suivant une progression assez régulière. Les premiers termes de chaque série, tels que le formène, l'éthylène, l'acétylène sont gazeux ; les termes suivants sont liquides (amylène, hydrure d'amylène), et les derniers termes sont solides (hydrure de mélissène).

Entre deux carbures voisins dans chaque série, c'est-à-dire entre deux carbures ne différant entre eux que par C^2H^2, il existe une différence à peu près constante de 20 à 25° entre leur point d'ébullition.

Le premier carbure d'hydrogène connu avec certitude, est le gaz oléfiant, découvert par les chimistes hollandais à la fin du XVIIIe siècle. Vient ensuite le gaz inflammable des marais, qui fut caractérisé comme un corps spécial par Dalton. En 1825, Faraday découvrit la benzine. A partir de cette époque, on découvrit successivement un certain nombre de carbures d'hydrogène qui vinrent prendre place les uns dans la série du gaz des marais, les autres dans celle de l'éthylène ; d'autres, dans la série benzénique, etc.

Nous ne nous occuperons dans ce chapitre que des carbures les plus importants.

FORMÈNE. C^2H^4

Synonymes : *Hydrogène protocarboné.* — *Gaz des marais.* — *Quadrihydure de carbone.* — *Hydrure de méthyle.* — *Méthane.*

C'est Volta qui, en 1778, semble avoir considéré, le premier, le formène comme un gaz particulier. Le père Campi, ayant trouvé au mois de novembre 1767, sur les collines de St-Colomban, une source d'air inflammable s'élevant en bouil-

lonnant jusqu'à la surface de l'eau, Volta se proposa de suivre ce genre de recherches ; il découvrit bientôt que le lac Majeur, le lac de Côme, l'eau des ruisseaux et des fossés donnaient de l'air inflammable, et que la production de ce gaz au milieu des eaux était un phénomène assez fréquent dans la nature. Pour se procurer abondamment le formène, il remuait le fond des eaux et recevait les bulles gazeuses qui se dégageaient dans des flacons renversés et plongés dans l'eau. Volta observa que les fonds vaseux, bourbeux, remplis de détritus de matières animales et végétales en putréfaction, étaient ceux qui fournissaient la plus grande quantité de ce gaz, et en attribua l'origine à la décomposition putride des matières organiques. En creusant dans les terrains marécageux et mous des trous situés les uns à côté des autres et en y présentant une bougies allumé, il vit la flamme s'élancer de l'un à l'autre et durer plus ou moins longtemps ; il expliqua par cette cause l'inflammation produite à la surface de quelques terrains lorsqu'on y jette une allumette enflammée, comme on le voit, par exemple, à la fontaine ardente dans le Dauphiné. Il donna à cet air inflammable particulier le nom d'*air inflammable natif des marais ;* il le distingua spécialement de l'hydrogène par la flamme bleu d'azur qu'il donne en brûlant. « Comme aujourd'hui, dit Volta, on donne un nom à chaque chose, et même à chaque apparence de chose, et comme on en a entre autres tant fabriqué pour les différentes espèces d'air, il me vient dans l'idée de vous demander, si nous ne pouvons pas appeler cet air que nous venons de trouver, l'*air inflammable des marais ;* outre qu'il en tire réellement son origine, je me crois en droit de le distinguer de cette manière, à cause des apparences remarquables, par lesquelles il diffère de tous les autres airs inflammables factices ou naturels. La couleur de sa flamme d'un bel azur, et la lenteur avec laquelle elle brûle en formant des ondulations, le fait, indépendamment d'autres circonstances, différer beaucoup de celui qui est engendré lors de la dissolution des substances métalliques par les acides, et quelque peu, de celui qu'on tire par la dissolution des substances animales ou végétales. Je n'ai jamais eu l'occasion de lui comparer l'air inflammable des mines de charbon fossile et de sel gemme ; mais je ne doute pas qu'il ne puisse de même se trouver entre eux quelque différence. »

Volta pensait, quant à la nature intime de ce gaz, que c'était une espèce de soufre, c'est-à-dire le phlogistique, combiné avec un acide sous forme aérienne, mais pouvant cependant résulter quelquefois de la combinaison du phlogistique avec l'alcali volatil. Suivant lui, le gaz des marais est la cause de la flamme dans tous les corps qui en donnent. Le bois, le papier, la cire, l'huile, la poix, l'alcool, l'éther, le soufre, ne s'enflamment que parce qu'ils se convertissent d'abord en air inflammable.

Les recherches de Volta sur le gaz des marais se trouvent consignées dans ses *Lettres au Père Campi sur l'air inflammable des marais*, traduites en français en 1778.

En 1785, Berthollet chercha à déterminer la composition exacte du gaz des marais. « Je soumis, dit-il, à mes expériences le gaz des marais et ceux que l'on retire, par l'action de la chaleur, du charbon, de la soie, du sucre, de l'huile ; je déterminai les proportions du gaz oxygène que chaque espèce consomme dans

sa détonation, et les quantités d'acide carbonique qui en proviennent ; je remarquai que le gaz des marais différait des autres, en ce qu'il recélait une proportion considérable d'azote, et que les gaz retirés du charbon par plusieurs opérations présentaient, dans leur analyse, des différences beaucoup plus grandes que ceux qui sont retirés des autres substances : mais dans ces expériences, je négligeai de prendre la pesanteur spécifique des gaz ; en sorte que je ne pouvais en tirer aucune conséquence positive sur leur composition absolue. D'ailleurs, les détonations furent faites sur l'eau ; et, quelques précautions que l'on prenne dans ce procédé, on ne peut, ainsi que l'a remarqué Thomson, éviter entièrement l'absoption d'une partie de l'acide carbonique par l'eau, avant qu'on note la diminution de volume, qui est due à la production d'eau, et qui se manifeste lorqu'on ouvre le robinet inférieur de l'eudiomètre. »

Du reste, au commencement du siècle, on ignorait encore la véritable composition du gaz des marais. « Le gaz hydrogène carboné, dit Fourcroy varie suivant les proportions de carbone qu'il contient, il prend des propriétés variées également en raison de ces proportions, en sorte qu'on l'a regardé et décrit comme s'il formait autant de gaz inflammables différents. Celui qui se dégage des eaux stagnantes et bourbeuses des marais, des tourbières, des latrines, des égouts, celui que l'on obtient de la dissolution de quelques métaux carbonés pendant leur oxydation dans les acides faibles, celui qui s'exhale souvent des mines de charbon de terre, des bouches des volcans, ceux qu'on retire des matières végétales et animales distillées à différentes températures, de l'alcool, de l'éther, des huiles traitées par divers réactifs, et surtout par les acides concentrés, tous ces gaz inflammables divers sont du gaz hydrogène carboné, formant autant de variétés qu'il y a de proportions différentes dans ses principes. »

Berthollet, ayant repris ses travaux analytiques sur les gaz inflammables retirés du charbon de terre, des huiles, du camphre etc., trouva que tous ces gaz contenaient de l'oxygène, et leur donna le nom d'*hydrogène oxycarbonés*. Son erreur provenait évidemment de ce que les gaz examinés renfermaient, à l'état de mélange, de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

En 1808, Dalton, dans son *Système de philosophie chimique*, s'occupa des hydrogènes carbonés et s'en servit pour appuyer sa théorie des atomes. Selon lui, la combinaison de l'hydrogène avec le carbone se fait dans deux proportions différentes; l'une est le gaz oléfiant. qui est composé d'un atome d'hydrogène et d'un atome de carbone. Il conclut de différentes expériences que 100 mesures de gaz oléfiant contiennent 195 vol. d'hydrogène qui exigent 98 vol. d'oxygène pour leur combustion. Il faut en même temps près de 196 vol. d'oxygène pour la combustion du charbon ; ce qui fait 294 parties d'oxygène pour la combustion de 100 parties de gaz oléfiant.

Le gaz des marais forme la seconde espèce de gaz hydrogène carburé, à part une petite portion d'azote et d'acide carbonique qui s'y trouvent mêlés. Si l'on fait détoner 100 mesures de ce gaz avec 200 d'oxygène, il ne reste que 100 mesures qui sont de l'acide carbonique.

Dalton conclut donc que cette espèce d'hydrogène carburé est un composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'hydrogène, qui occupent à peu près

le même espace qu'un atome d'hydrogène, et que sa combustion complète exige quatre atomes d'oxygène, savoir : 2 pour former de l'acide carbonique avec le carbone, et 2 pour produire de l'eau avec l'hydrogène.

Brandes, en 1820, examina comparativement le gaz oléfiant et le gaz *hydrogène carboné léger* ou gaz des marais. Il admit, d'après ses recherches, qu'il n'existe aucun autre composé défini d'hydrogène et de carbone que celui connu sous le nom de gaz oléfiant ; que les différents gaz inflammables employés pour l'éclairage, obtenus par la distillation du charbon de terre, de l'huile, etc., consistent essentiellement en un mélange de gaz oléfiant et d'hydrogène.

La même année, Henry, de Manchester, s'occupa du gaz hydrogène carboné léger. Il rappela dans son mémoire inséré dans les *Transactions philosophiques*, que Dalton avait admis pour la densité de ce gaz le nombre de 0,6, et en outre, qu'il avait conclu de ses expériences que ce gaz exige pour sa combustion deux fois son volume d'oxygène pour donner son propre volume d'acide carbonique. Il confirma tous ces résultats et fit, de plus, la remarque importante que le chlore est sans action sur le gaz des marais, si on conserve toutefois le mélange dans l'obscurité, tandis que, dans les mêmes conditions, le gaz oléfiant est absorbé.

En 1807, Henry, et David qui répéta ses expériences en 1815, constatèrent que le *grisou* est de l'hydrogène protocarboné.

Le formène recueilli en agitant la vase des marais n'est jamais pur ; il contient notamment de l'azote, de l'acide carbonique et parfois de l'hydrogène sul-
f

En 1837, Persoz indiqua une méthode de préparation de ce gaz, laquelle consiste à traiter l'acide acétique par un excès d'alcali, sous l'influence de la chaleur. Il interprétait cette réaction en admettant qu'il se formait d'abord de l'acétone, laquelle se dédoublait ensuite en gaz des marais :

$$C^6H^6O^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + 2C^2H^4$$

Dumas a donné, en 1840, la véritable explication du phénomène : l'acide acétique se dédouble simplement en formène et en acide carbonique, en présence de l'excès d'alcali :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^2H^4$$

équation qui revient à la suivante :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4$$

La synthèse du formène a été effectuée par M. Berthelot, par deux méthodes différentes :

1° En enlevant simultanément, au sulfure de carbone et à l'hydrogène sulfuré, le soufre qu'ils renferment ; le carbone et l'hydrogène, tous deux à l'état naissant dans ces conditions, se combinent et forment de l'hydrogène protocarboné. Dans ce but, on fait agir le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sur du cuivre, à la température du rouge sombre :

$$C^2S^4 + 2\ H^2S^2 + 8\ Cu^2 = C^2H^4 + 8\ Cu^2S$$

L'hydrogène sulfuré sec est dirigé à travers un ballon renfermant du sulfure

de carbone légèrement chauffé, et l'on fait passer les gaz sur une longue colonne de cuivre, contenue dans un tube de verre vert modérément chauffé.

2° Au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, en enlevant la moitié de l'oxygène à l'acide carbonique, à l'aide du fer chauffé au rouge. L'acide carbonique est changé en oxyde de carbone, que l'on combine avec de l'hydrate de baryte, en mettant ces deux corps en contact pendant une centaine d'heures à la température de 100°. Il se produit du formiate de baryte :

$$C^2O^2 + BaO\ HO = C^2HBaO^4$$

On chauffe le formiate de baryte ainsi obtenu ; l'oxygène forme de l'acide carbonique et du carbonate de baryte, tandis que l'hydrogène s'unit au carbone restant pour former le formène :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4\ 2BaO)$$

DÉRIVÉS CHLORÉS DU FORMÈNE.

Le chlore agit énergiquement sur le formène ; si on approche un corps en ignition d'une éprouvette contenant un mélange de formène et de chlore, il y a inflammation ; il se dépose du carbone et il se forme de l'acide chlorhydrique, mais, en modérant l'action, on peut obtenir les composés suivants :

$$C^2H^4 + 2\,Cl = C^2\,H^3\,Cl \text{ (formène monochloré)} + HCl$$
$$C^2H^3Cl + 2\,Cl = C^2H^2Cl^2 \text{ (formène bichloré)} + HCl$$
$$C^2H^2Cl^2 + 2\,Cl = C^2HCl^3 \text{ (formène trichloré)} + HCl$$
$$C^2HCl^3 + 2\,Cl = C^2Cl^4 \text{ (formène quadrichloré)} + HCl$$

Ces composés résultent de la substitution successive de 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène ; ils occupent tous le même volume gazeux.

Le gaz des marais donne avec le brome et l'iode des composés analogues à ceux que l'on obtient avec le chlore.

Formène monochloré. (Synonymes : *Chlorure de méthyle. Hydrure de méthyle monochloré. Ether méthylchlorhydrique*). — Le formène monochloré a été obtenu, pour la première fois, par MM. Dumas et Péligot ; dans leur mémoire sur l'*Esprit de bois*, lu à l'Académie des sciences en 1834, ils décrivent ainsi le mode de préparation de ce corps : « Le chlorhydrate de méthylène (formène monochloré) correspond à l'éther hydrochlorique, mais ne se prépare pas tout-à-fait de la même manière. Le procédé le plus commode pour l'obtenir consiste à chauffer un mélange de deux parties de sel marin, une partie d'esprit de bois et trois parties d'acide sulfurique concentré. A l'aide d'une chaleur douce, on obtient un gaz qui peut se recueillir sur l'eau, et qui n'est autre chose que le chlorhydrate de méthylène pur. L'eau retient les vapeurs des divers produits accidentels qui pourraient se dégager, et qui seraient de l'esprit de bois, de l'hydrate de méthylène, de l'acide sulfureux, etc. »

La réaction est la suivante :

$$C^2H^4O^2 + HCl = H^2O^2 + C^2H^3Cl$$

Formène bichloré. (Synonymes : *Ether méthylchlorhydrique chloré. Chlorure de méthyle chloré. Chlorure de méthylène*). — Le formène bichloré a été obtenu par

Renault en 1839, en prenant pour point de départ le composé précédent. « L'éther hydrochlorique de l'esprit de bois, dit-il, est plus difficilement attaqué par le chlore que l'éther hydrochlorique de l'alcool ; l'action est tout à fait nulle sous l'influence de la lumière diffuse : au soleil elle s'établit bientôt, mais comme les produits résultants sont beaucoup plus volatils que ceux que donne l'éther hydrochlorique de l'alcool, il faut des précautions particulières pour les condenser, sans quoi la presque totalité s'en échappe. Je me suis servi du même appareil que celui que j'avais employé dans les expériences sur l'éther hydrochlorique de l'alcool ; seulement à partir du flacon à trois tubulures destiné à condenser la plus grande partie du produit, les gaz étaient amenés dans un matras refroidi par un mélange refrigérant.

« C'est dans ce matras que se condensait la partie la plus pure du produit ; dans les deux flacons récipients on trouve toujours une quantité notable de produit plus chloruré dont il m'a été plus difficile d'éviter la formation que dans les expériences sur l'éther hydrochlorique de l'alcool. »

L'appareil employé par Regnault consiste en un grand ballon contenant un mélange d'acide chlorhydrique et d'esprit de bois que l'on chauffe ; le gaz qui se dégage traverse un premier flacon renfermant un peu d'eau, puis un second contenant de l'acide sulfurique concentré, enfin un troisième flacon laveur renfermant de l'eau ; de là, il se rend dans un ballon à deux tubulures et à pointe, dans lequel on fait arriver en même temps le chlore. La pointe du ballon est engagée dans un flacon dans lequel se condense une portion du produit ; les vapeurs non condensées passent ensuite dans un matras refroidi par un mélange réfrigérant. Le ballon dans lequel se réunissent l'éther méthylchlorhydrique et le chlore doit être exposé au soleil, au moins au commencement de l'expérience.

La réaction est la suivante :

$$C^2H^3Cl + 2Cl = C^2H^2Cl^2 + HCl.$$

Formène trichloré (*Synonymes*: *Ether méthychlorhydrique bichloré. Chloroforme. Chlorure de méthyle bichloré. Méthane bichloré*). Le chloroforme a été simultanément découvert, en 1831, en France par Soubeiran, en Allemagne par Liebig, et en Amérique par Guthrie.

Soubeiran l'a obtenu en examinant l'action du chlorure de chaux sur l'alcool : « Quand on fait passer du chlorure à travers l'alcool, dit-il dans ses *Recherches sur quelques combinaisons du chlore*, il se fait de l'acide hydrochlorique, un peu d'acide carbonique, une petite quantité d'une matière riche en charbon, et un liquide éthéré particulier, qui serait formé, suivant l'analyse de M. Despretz, de 1 atome de chlore et 2 atomes d'hydrogène percarboné.

« Dans la supposition où les composés, appelés *chlorures d'oxydes*, seraient réellement une combinaison du chlore avec une base oxygénée, on devrait obtenir les mêmes produits en les mettant en contact avec l'alcool ; seulement les acides seraient saturés à mesure de leur formation.

« Pour m'en assurer, j'ai mélangé une dissolution de chlorure de chaux très concentrée avec de l'alcool ; le mélange s'est échauffé, et une odeur de chlore

s'est fait sentir ; en portant à l'ébullition, il s'est formé une abondante quantité de précipité blanc, et il a passé un liquide d'une odeur très suave et d'une saveur sucrée.

« La matière restée dans la cornue était alcaline, et le précipité faisait effervescence avec les acides. C'était du carbonate de chaux mêlé d'un peu de chaux caustique. Quelques circonstances m'avaient donné l'idée qu'il avait pu se faire de l'acide acétique ; mais je n'en ai pas trouvé. Il ne se dégage pas d'ailleurs la moindre quantité d'acide carbonique pendant la réaction.

« Le produit distillé a été rectifié, par une nouvelle distillation, à une chaleur très modérée. Il est resté dans la cornue de l'alcool faible ; il est passé un liquide d'une odeur pénétrante éthérée. Je vais décrire de suite le moyen de se le procurer en quantité assez notable et à l'état de pureté.

« Dans une cornue contenant au moins 3 à 4 litres, on introduit un mélange de 1 partie d'alcool à 33, et de 30 à 32 parties de chlorure de chaux liquide très concentrée (1 k. de chlorure solide, 5 k. eau). On place cette cornue sur une grille, dans le laboratoire d'un fourneau à reverbère, et l'on y adapte un récipient que l'on tient refroidi pendant tout le temps que dure l'opération. On met alors du feu sous la cornue, et on le retire dès que le liquide commence à entrer en ébullition. La distillation continue d'elle-même, sans le secours d'une chaleur étrangère ; elle est terminée quand il ne passe plus de liqueur éthérée.

« On trouve dans le récipient deux couches distinctes ; l'une, plus pesante, est le nouvel éther ; l'autre, plus légère, est une solution de ce corps dans de l'alcool affaibli. On agite le tout avec du mercure, pour absorber un peu de chlore libre ; on l'introduit dans une cornue, on rince le récipient avec de l'eau que l'on ajoute à la première liqueur, et on distille de nouveau au bain-marie. On obtient ainsi l'éther, surnagé par une liqueur faiblement alcoolique et éthérée, que l'on réserve pour une nouvelle rectification.

« La nouvelle liqueur éthérée ainsi obtenue n'est pas pure. On lui enlève l'alcool qu'elle contient, en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'eau ; et enfin on en sépare l'eau en la laissant dans une cornue, en contact pendant quelques heures avec une grande quantité de muriate de chaux sec, et en distillant à une température qui excède à peine 70°.

« Il est bon d'observer que le chlorure de chaux qui sert à la fabrication de cet éther doit être limpide, ou du moins qu'il ne doit contenir que peu de chaux en suspension, sans quoi la matière se boursouffle beaucoup...

« Cette nouvelle liqueur éthérée est un composé différent de tous ceux qui ont été observés jusqu'ici par les chimistes. Ses éléments sont le chlore, l'hydrogène et le carbone. »

Soubeiran assigna à ce nouveau corps la formule $C^4H^4Cl^4$, qui représente, dit-il, une combinaison de chlore et d'hydrogène percarboné contenant deux fois plus de chlore que la liqueur des Hollandais, d'où le nom d'éther bichlorique qu'il lui imposa. Son analyse était donc erronée.

Liebig obtint le chloroforme en attaquant le chloral par les alcalis ; il admit que le nouveau produit était formé seulement de chlore et de carbone, et lui donna le nom de chlorure de carbone.

« Occupé, dit-il dans une lettre adressée à Gay-Lussac, dans le cours de mes recherches, de l'action du chlore sur l'alcool, l'éther et l'esprit pyroacétique, j'ai trouvé les faits suivants :

1° En faisant passer du chlore dans de l'alcool absolu, celui-ci est changé entièrement en une masse blanche cristalline;

2° Cette matière cristalline est un hydrate d'une combinaison nouvelle formée de chlore, de carbone et d'oxygène, que j'appellerai provisoirement *chloral* ;

3° Le chloral privé d'eau est un liquide plus pesant que l'eau et s'y dissout. En combinaison avec l'eau, il se change, après quelque temps, en une poudre blanche, insoluble dans ce liquide ;

4° Les alcalis anhydres ne décomposent pas le chloral ; mais avec le concours de l'eau, il est transformé en acide formique et en un nouveau chlorure de carbone ;

5° Ce nouveau chlorure de carbone se produit aussi en grande quantité, en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux. »

Dans son mémoire *Sur les combinaisons produites par l'action du chlore sur l'alcool, l'éther, le gaz oléfiant et l'esprit acétique* (1832), Liebig s'exprime ainsi sur ce prétendu nouveau chlorure de carbone :

« On obtient cette nouvelle combinaison en distillant un mélange de chloral avec du lait de chaux, de la potasse ou de l'eau de baryte. On obtient une quantité considérable de ce nouveau chlorure de carbone sous forme d'un liquide très dense, limpide et transparent comme l'eau.

« On l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pure, et, après avoir enlevé la plus grande partie de l'eau avec une pipette, on ajoute à ce qui reste six à huit fois son volume d'acide sulfurique concentré. On distille ce mélange au bain-marie dans un appareil bien sec. De cette manière on obtient le chlorure bien clair et privé d'eau.

« J'ai trouvé qu'on peut se procurer facilement ce corps et en grande quantité, en distillant de l'alcool très étendu d'eau avec du chlorite de chaux....

« La production de ce corps par la décomposition du chloral a été pour moi, dans le commencement, une source de grandes difficultés, car sa ressemblance avec l'huile des Hollandais est telle, qu'une comparaison superficielle les a fait prendre d'abord pour identiques ; mais d'après l'analyse élémentaire du chloral, ce corps ne contient pas d'hydrogène : néanmoins il paraissait résulter de sa décomposition un produit qui est, comme on sait, très riche en hydrogène. Un examen plus approfondi a bientôt prouvé que ce corps, qu'on prenait pour de l'huile des Hollandais, ne contenait point d'hydrogène ».

Liebig analysa le chloroforme et trouva les résultats suivants :

Carbone	11,174	12,1565	12,6523	11,73
Chlore	88,180	88,180	88,1800	88,18
	99,354	100,3365	100,8323	99,91

Il remarqua bien la production d'une petite quantité d'eau pendant ses analyses, mais il pensa qu'elle préexistait dans l'appareil à combustion. Il admit donc que son chlorure de carbone était formé de deux atomes de carbone et de

cinq atomes de chlore, ce qui conduit à la formule C^4Cl^5. Cette formule est inconciliable avec la densité de vapeur, qui est égale à 4,2 et non à 6,9, comme le voudrait la formule précédente.

Guidé par cette considération, Dumas reprit, en 1834, l'analyse du chloroforme.

« Dans ces dernières années, dit-il, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert, à peu près en même temps, une combinaison éthérée fort remarquable qui se produit facilement en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux dissous dans l'eau.....

« D'après M. Soubeiran, ce serait un composé de chlore, de carbone et d'hydrogène ; ces deux derniers corps s'y trouvant dans les rapports qui constituent l'hydrogène bicarboné. Mais il paraît que M. Soubeiran ne l'avait pas obtenu dans un état parfait de pureté.

« Suivant M. Liebig, ce serait au contraire un simple chlorure de carbone, renfermant quatre atomes de carbone et cinq atomes de chlore. Les soins particuliers que M. Liebig avait mis à purifier la matière soumise à l'analyse m'avaient fait penser que la composition de ce corps était exactement connue. Il en est résulté pour moi de longues difficultés pour expliquer des phénomènes qui ne pouvaient se concilier avec cette composition. Cependant, les épreuves auxquelles M. Liebig avait soumis cette substance semblaient tellement précises et décisives, les diverses analyses qu'il en a publiées étaient si concordantes, que je pouvais difficilement supposer une erreur grave de sa part.

« Toutefois, si nous avons opéré sur la même substance, il ne me paraît pas douteux que la formule de ce corps ne doive recevoir une modification très sensible, ainsi que les expériences suivantes me semblent l'établir.

« Parmi les circonstances qui m'ont paru difficiles à concilier avec la composition admise par M. Liebig, je citerai en particulier la densité de la vapeur de ce corps, qui m'a toujours paru de 4,2 environ. Ce nombre ne peut en rien se concilier avec l'analyse de M. Liebig, et je ne fais pas le moindre doute que, si cet habile chimiste l'eut déterminé, il n'eut cherché à faire disparaître quelque cause d'erreur qui lui a échappé, si nous avons opéré sur la même matière ; restriction que je fais de nouveau, car en fait d'analyse organique, cette restriction est nécessaire. »

Dumas trouva pour la composition du chloroforme les nombres suivants :

Carbone	10,08	10,40	10,29
Hydrogène	0,84	0,92	0,97
Chlore	89,08	88,68	88,74
	100,00	100,00	100,00

« Tous ces résultats, ajoute-t-il, s'accordent entre eux et s'accordent fort bien aussi avec les résultats calculés d'après la formule C^2HCl^3 ; celle-ci donnerait en effet :

C^2	76,52	10,24
H	6,25	0,83
Cl^3	663,96	88,93
	746,73	100,00

« Ces résultats s'accordent également bien avec ceux qui seraient tirés de la même formule relativement à la densité de la vapeur. On a en effet :

$$\begin{array}{ll} C^2 & = 0,8432 \\ H & = 0,0688 \\ Cl^3 & = 7,3150 \\ \hline & \dfrac{8,2270}{2} = 4,113 \end{array}$$

« Il me parait donc certain que la substance que j'ai analysée, substance qui possède tous les caractères que M. Liebig assigne à celle qu'il a soumise à l'analyse, mais que je ne saurais assurer être parfaitement identique avec elle, possède pour formule $C^4H^2Cl^6$. Cette formule correspond à un chlorure d'hydrogène carboné, qui est l'équivalent de l'acide formique anhydre. En conséquence, on a fait bouillir une portion de la substance avec une dissolution de potasse dans un tube fermé, et il s'est produit du chlorure de potassium et du formiate de potasse, bien que la substance n'eût pas été complètement décomposée.

« La substance que je viens d'étudier ne possède pourtant pas les caractères d'un acide, et sa constitution rappelle les opinions ingénieuses émises par M. Dulong sur la nature des acides hydratés et sur le rôle essentiel que l'eau y joue pour déterminer leur réaction acide. C'est ce qui m'engage à la désigner sous le nom de *chloroforme* ».

Regnault, en 1839, en étudiant le chloroforme obtenu par l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique, arriva aux mêmes résultats que Dumas. Il trouva pour densité de vapeur 4,23, et, par conséquent, la même composition théorique que celle indiquée plus haut.

« Le chloroforme appartient donc, dit-il, à la série du méthylène et dérive de l'éther hydrochlorique de l'esprit de bois d'une manière très simple, par substitution de quatre atomes de chlore équivalents à la place de quatre atomes d'hydrogène ».

Le chloroforme a été ensuite l'objet d'un grand nombre de recherches faites par Chautard, Bonnet, Huraut, Kay, Hofmann, Williamson, Béchamp, etc.

Les propriétés anesthésiques du chloroforme ont été signalées d'abord par Flourens, et son introduction dans la thérapeutique est due à Simpson d'Edimbourg (1847).

Formène quadrichloré (Synonymes : *Bichlorure de carbone ; Tétrachlorure ou perchlorure de carbone ; Chlorure de méthyle perchloré ; Ether chlorhydrique perchloré*). — Ce corps a été découvert, en 1839, par Regnault, en étudiant l'action du chlore sur le chloroforme.

« Le chlore attaque encore le chloroforme, dit Regnaut, et lui enlève de l'hydrogène ; cependant la réaction se fait assez difficilement, même au soleil. La manière la plus convenable de disposer l'opération consiste à placer le chloroforme dans une cornue tubulée munie de son récipient, et de faire arriver par la tubulure dans le liquide un courant de chlore ; on chauffe la cornue avec quelques charbons, de manière à faciliter la réaction, et on distille le liquide dans le courant de chlore plusieurs fois de suite, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive

plus de dégagement d'acide hydrochlorique. Il est convenable d'ailleurs que l'appareil soit placé au soleil. Le liquide est ensuite agité avec du mercure pour lui enlever le chlore dissous, puis distillé. »

DÉRIVÉS IODÉS DU FORMÈNE.

Formène monoiodé. — Dumas et Péligot ont préparé ce corps en 1835. « On obtient l'iodhydrate de méthylène, disent-ils dans leur Mémoire sur *l'esprit de bois*, avec la plus grande facilité en distillant une partie de phosphore, huit parties d'iode et douze ou quinze d'esprit de bois. On dissout l'iode dans l'esprit de bois, on place la dissolution dans une cornue, et on ajoute le phosphore peu à peu. Les premiers fragments déterminent une action très vive accompagnée de chaleur et de production d'acide iodhydrique. Dès que l'ébullition qu'ils occasionnent est calmée, on ajoute le reste du phosphore, on agite, et bientôt il faut chauffer la cornue, sans quoi l'ébullition cesserait tout à fait. On distille tant qu'il se dégage une liqueur éthérée.

« Le résidu renferme de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphométhylique et du phosphore. Il est entièrement décoloré. La liqueur obtenue dans le récipient se compose d'esprit de bois et d'iodhydrate de méthylène. On en sépare ce dernier en ajoutant de l'eau qui le précipite sur le champ. Le poids de ce corps est à peu près égal à celui de l'iode employé. Cet iodhydrate, ainsi préparé ne serait pas pur ; il faut encore le distiller dans du chlorure de calcium et du massicot en grand excès. On fait cette distillation au bain-marie ».

Formène biiodé. — En 1824, Sérullas a décrit un corps obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, qu'il nomma protohydriodure de carbone, qui paraît être identique avec l'iodure de méthylène ou formène biiodé. C'est en cherchant à déterminer la composition de l'iodoforme qu'il découvrit ce nouveau corps.

« Du perchlorure de phosphore, dit Sérullas, a été mêlé exactement avec de l'hydriodure de carbone très sec (iodoforme) dans des proportions que je n'ai pas rigoureusement établies, mais que j'évalue approximativement à parties égales. Ce mélange, renfermé soigneusement dans un petit flacon bouché à l'émeri, a été abandonné à la lumière solaire.

« Plus de trois mois s'étaient écoulés sans qu'on y remarquât de changement, lorsque presque tout à coup, du moins du jour au lendemain, le mélange que j'avais journellement sous les yeux, de jaune pâle et pulvérulent qu'il était, s'est trouvé coloré en rouge très foncé et séparé en deux parties : l'une solide, adhérait aux parois latérales du flacon, et l'autre, liquide, en moindre quantité, en occupait le fond.

« Ignorant l'espèce de réaction qui avait eu lieu et si elle était achevée, je laissai les choses dans le même état pendant plusieurs jours, dans la supposition qu'un certain temps était encore nécessaire pour qu'elle se complétât.

« Le flacon était hermétiquement fermé, il y avait certitude que le liquide

qu'il contenait n'était pas de l'eau provenant de l'atmosphère ; ce qui aurait pu arriver dans le cas où l'air aurait eu accès dans le flacon, vu la propriété qu'a le perchlorure de phosphore d'attirer promptement l'humidité. C'était donc un produit nouveau formé aux dépens des substances renfermées.

« En ouvrant le flacon, je fus frappé de l'odeur : elle était absolument la même que celle que donne l'hydriodure de carbone dans sa décomposition par la chaleur ; j'y versai une petite quantité d'eau ; la partie solide s'y dissolvit presque aussitôt en la colorant en jaune. La partie liquide conserva sa couleur rouge et se plaça sous l'eau ; l'addition d'une dissolution de potasse caustique en opéra la décoloration à la suite d'une assez longue agitation. Le liquide ainsi décoloré, fut séparé de l'eau au moyen d'un entonnoir à tige longue et capillaire, ainsi que cela se pratique pour la séparation des liquides de différentes densités; exposé à l'air, il se colorait aussitôt en rose, et semblait se rapprocher par l'odeur et la saveur, de l'hydrocarbure de chlore ; mais je trouvai que l'odeur en était plus agréable et la saveur plus fraîchement sucrée ».

Sérullas indiqua un procédé pour obtenir facilement ce nouveau corps en enlevant à l'iodoforme une certaine quantité d'iode. « On y parvient en introduisant un mélange exact de parties égales de perchlorure de phosphore et de perhydriodure de carbone (iodoforme) dans une fiole armée d'un tube à une seule courbure, dont l'extrémité vient plonger dans de l'eau qu'on doit maintenir très froide ; on chauffe le mélange »,

Boutlerow, en 1858, découvrit de nouveau le formène biiodé, et détermina exactement sa composition. « On admet, dit-il, que l'éthylate de soude $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2$, composé que l'on obtient en traitant l'alcool par le sodium. possède la constitution de l'hydrate de soude $\left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O^2$

« J'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer l'action que l'iode exerce sur ces deux composés, et j'ai étudié en conséquence l'action de ce corps simple sur l'éthylate.

« Lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'iode en poudre à de l'éthylate de soude cristallisé, une vive réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur se manifeste aussitôt ; la masse se liquéfie en partie et se colore en brun ; mais au bout de quelques instants, dès que tout l'iode ajouté est entré en combinaison, cette coloration disparaît. En continuant l'addition de l'iode, on obtient finalement un magma jaune et épais.

« Pour que la décomposition de l'éthylate soit complète et que la coloration brune indiquant la présence de l'iode persiste, il faut employer plus d'un équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate. Le mélange étant distillé au bain-marie, il passe de l'alcool tenant en dissolution une matière huileuse, pesante, qui peut en être séparée par l'addition de l'eau. Le résidu de la distillation, traitée par l'eau, se dissout en grande partie et laisse de l'iodoforme.

« La solution aqueuse contient de l'iodure de sodium et du formiate de soude, mais point d'iodate. En évaporant cette solution et distillant le résidu salin avec de l'acide tartrique, on peut constater la présence de l'acide formique dans la

liqueur distillée, au moyen d'un sel d'argent. En même temps l'alcool paraît être régénéré dans cette réaction, que l'on peut exprimer sans doute par l'équation :

$$8\left(\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 16I = C^2HNaO^4 + 6\left(\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 3C^2HI^3 + 7NaI.$$

« En prenant un équivalent d'iode pour chaque équivalent d'éthylate, et en distillant à peu près jusqu'à siccité, on obtient dans la liqueur distillée, une quantité assez notable d'huile relativement à l'iodoforme qui reste dans le résidu ; tandis que ce dernier se montre, au contraire, en excès si le magma jaune est traité directement par de l'eau sans avoir été soumis à la distillation.

« Ces observations semblent indiquer que la matière huileuse n'est qu'un produit secondaire provenant de l'action de l'éthylate sur l'iodoforme. J'ai dû étudier cette action.

« Sur l'iodoforme en poudre contenu dans un matras spacieux, on verse peu à peu une solution moyennement concentrée d'éthylate de soude obtenu par la dissolution de sodium dans une quantité un peu considérable d'alcool absolu. Pour que la réaction commence, on est obligé de chauffer le mélange en mettant le matras pour quelques instants dans un bain-marie. Bientôt on voit la masse entrer en une vive ébullition, qui n'est pas accompagnée cependant d'un dégagement de gaz. La réaction terminée et la liqueur ne possédant plus une réaction alcaline, on verse une nouvelle quantité de la solution d'éthylate, on chauffe et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ 3 équivalents d'éthylate (calculés d'après la quantité de sodium dissous) pour 1 équivalent d'iodoforme. A ce moment le liquide montre une réaction alcaline faible, mais persistante : on le chauffe encore pendant quelques minutes, puis on l'étend avec de l'eau. On obtient ainsi une liqueur laiteuse, jaunâtre, et au bout de quelques instants on voit une matière brune, huileuse, se déposer au fond du vase. Quand l'opération est bien conduite, l'huile contient peu de matières étrangères ; mais si on chauffe trop longtemps, ou si l'éthylate a été employé en trop grand excès, la substance huileuse est mélangée avec un produit de décomposition brun, pulvérulent et insoluble dans l'alcool, etc. Le corps obtenu est parfaitement identique avec l'huile provenant de l'action de l'iode sur l'éthylate de soude. »

M. Boutlerow fut conduit par ses analyses à assigner à cette matière huileuse la formule $C^2H^2I^2$.

Formène triiodé ou iodoforme. — L'iodoforme a été découvert, en 1822, par Sérulas. « Pour le préparer, dit-il, on dissout, jusqu'à saturation, de l'iode dans de l'alcool au moins à 39°. Cette dissolution étant introduite dans une grande éprouvette à pied, on y jette du potassium par portions. Après la disparition de chaque fragment, il faut agiter ; et lorsque la décoloration est presque complète, on doit cesser d'ajouter du potassium, parce qu'il pourrait agir sur le nouveau composé dès qu'il ne trouverait plus d'iode. On étend d'eau la liqueur, et à l'instant elle se trouble, s'épaissit ; d'abondants flocons jaunâtres viennent à la surface, d'autres se précipitent. Cette matière jaunâtre est l'hydriodure de carbone (iodoforme) : après l'avoir séparée par le filtre, on la lave à l'eau froide ;

et si on veut l'avoir cristallisée, on la redissout dans l'alcool, et on fait évaporer spontanément la dissolution dans des vases à large surface. Mais pendant cette opération la liqueur se colore fortement, et il se décompose une certaine quantité d'hydriodure. La formation de cette substance n'est pas accompagnée d'un dégagement de gaz, et le potassium s'enflamme très rarement à la surface de l'alcool. Il se produit aussi de l'iodure de potassium qu'on sépare de l'hydriodure de carbone au moyen de l'eau...

« On obtient aussi le nouveau composé en mettant l'alliage de potassium et d'antimoine dans de l'alcool concentré ; si ce liquide était trop aqueux, il ne se formerait que de l'iodure de potassium. »

Dumas, en 1834, fit connaître la composition exacte de l'iodoforme, et assigna à celui ci la formule C^2HI^3.

Formène tétraiodé. — Ce corps a été obtenu, en 1874, par Gustavson par l'action de l'iodure d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone.

DÉRIVÉS BROMÉS DU FORMÈNE.

Formène monobromé. — Ce corps a été préparé, en 1847, par Isidore Pierre.

Formène bibromé. — Il a été obtenu par Steiner en faisant réagir, en tubes scellés, une molécule de bromure de méthyle à une température de 250° pendant 3 ou 4 heures.

Formène tribromé ou bromoforme. — Ce corps a été découvert, en 1832, par Lœvig. Sa composition exacte a été établie par Dumas en 1834.

ETHYLÈNE C^4H^4

Synonymes : *Gaz oléfiant. Hydrogène bicarboné. Ethène. Ethérine. Elayle. Bihydrure de carbone, Diméthylène.* — Ce gaz a été découvert, en 1796, par Bondt, Deiman, Van-Troostwyk et Lauwerenburg, chimistes d'Amsterdam, en traitant l'alcool par l'acide sulfurique; ils lui donnèrent le nom de *gaz oléfiant* (*oleum fit*) en raison de l'apparence huileuse du liquide qu'il produit avec le chlore, et étudièrent ses principales propriétés, ainsi que sa composition qualitative.

Les chimistes hollandais crurent avoir obtenu deux autres carbures gazeux, différant moins entre eux par leur composition que par leurs propriétés, en faisant passer de l'alcool et de l'éther dans un tube de verre chauffé au rouge.

« Voilà donc, disaient-ils, trois espèces de gaz inflammables qu'on obtient de l'alcool et de l'éther, traités de manières différentes.

« Ces gaz ont ceci de commun, qu'ils sont composés d'hydrogène et de carbone ; ce sont donc des espèces de gaz hydrogènes carbonés.

« Il paraît, de plus, probable que la proportion des parties composantes ne diffère pas, ou du moins ne diffère que peu dans ces gaz, si on en examine des poids égaux.

« Ils diffèrent entre eux en plusieurs autres points, comme par leur pesanteur spécifique, par la manière de brûler, et par les méthodes diverses dont ils sont les produits.

« La différence la plus remarquable est certainement la formation d'une huile par le mélange du gaz acide muriatique oxygéné (chlore) au gaz carboné huileux (gaz oléfiant). »

Les deux nouveaux carbures, retirés de l'alcool et de l'éther par l'action du feu, n'étaient pas assez bien caractérisés pour être admis; ils étaient constitués par un mélange de gaz oléfiant, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz des marais, etc.

En 1810, de Saussure étudia la composition du gaz oléfiant.

« Le gaz oléfiant, dit de Saussure, a été préparé par le mélange de l'alcool absolu avec l'acide sulfurique (1 partie en poids d'alcool et 4 parties d'acide sulfurique); j'ai interrompu la distillation avant que les vapeurs blanches produites par la présence de l'acide sulfureux fussent abondantes. Cet acide sulfureux qui était en partie sous l'état de gaz a été absorbé par de l'ammoniaque liquide.

« Lorsque j'ai pesé le gaz oléfiant, le baromètre était à 0,71893. Le thermomètre du baromètre à + 3,75 degrés centigrades. La température du gaz à + 3,75.

« La capacité du ballon était de 3527,8 centimètres cubes.

« Le baromètre de la pompe, dans le ballon vide d'air, était à 3 millimètres et demi. La différence de poids entre le ballon vide et le ballon plein de gaz oléfiant à l'humidité extrême était de 4,147 grammes, sans aucune correction.

« La différence de poids entre le ballon vide et le ballon plein d'air atmosphérique, dans les mêmes circonstances, était de 4,21 gr.

« Il suit de là que le poids de l'air atmosphérique sec est à celui du gaz oléfiant sec comme 1000 : 985,2.

« J'ai trouvé par des expériences directes faites à la température de + 12,5, que le litre d'air atmosphérique sec à 0,76 mètre, pèse 1,228 gr. ; par conséquent, d'après le rapport que j'ai indiqué plus haut, le litre de gaz oléfiant pèse 1,2098 gr. à 0,76 et à 12,5 du thermomètre centigrade.

« Je passe maintenant à l'analyse du gaz par sa combustion sur du mercure dans l'eudiomètre de Volta. J'ai déjà dit que cet instrument se brise dans la détonation du gaz oléfiant avec la dose de gaz oxygène qui est à peu près requise pour brûler le gaz inflammable : mais je suis parvenu à éviter cet accident, en employant pour cette combustion une dose de gaz oxygène, très supérieure à celle que le gaz oléfiant consume.

« J'ai mêlé 100 parties de ce dernier avec 500 parties de gaz oxygène dépouillé de gaz acide carbonique par la potasse. Les 500 parties de gaz oxygène contenaient 23 parties $^1/_2$ de gaz azote et 476 $^1/_2$ de gaz oxygène pur. Le mélange a été réduit par la détonation à 409 parties $^1/_2$. La potasse et l'hydrosulfure de potasse ont démontré, dans ce résidu, 201 parties de gaz acide carbonique, 184,5 parties de gaz oxygène, et 24 parties de gaz azote.

« Après la séparation de l'acide carbonique dans le résidu de la détonation du gaz oléfiant avec l'oxygène, j'ai recherché si le gaz oléfiant s'était entièrement brûlé, en ajoutant à ce résidu un petit volume de gaz hydrogène exactement déterminé, et en faisant détoner ce mélange. Il s'est formé, par cette seconde détonation, au plus un centième d'acide carbonique ; la condensation des gaz

par la combustion était, à un centième près, égale à celle qui devait résulter de l'influence du gaz hydrogène que j'avais ajouté. Donc la première détonation avait opéré, à un centième près, la combustion du gaz oléfiant. Dans les calculs de l'analyse, je n'ai pas tenu compte des produits de cette dernière opération, parce qu'ils se confondent presque avec les erreurs d'observation.

« Il résulte de ces expériences, que 100 parties de ce gaz oléfiant ont consommé à très peu près, pour leur combustion, 292 parties de gaz oxygène pour former de l'eau, et 201 parties de gaz acide carbonique. En rapportant ces nombres au litre, et en leur substituant les poids qui leur correspondent, on trouve que 100 parties en poids de gaz oléfiant sec contiennent :

Carbone	84,78
Hydrogène	13,55
	98,33

En 1815, Gay-Lusssac fixa définitivement la composition du gaz oléfiant. Dans une lettre à Clément, cet illustre chimiste s'exprime ainsi : « Suivant M. Théodore de Saussure, le gaz oléfiant exige pour sa combustion 3 volumes d'oxygène, et il produit 2 volumes d'acide carbonique, lesquels représentent 2 volumes d'oxygène : l'autre volume d'oxygène forme de l'eau et exige pour sa saturation 2 volumes d'hydrogène. Le gaz oléfiant est donc composé de 2 volumes de vapeur de carbone et de 2 volumes d'hydrogène, et la condensation est des $^3/_4$ du volume total. D'après ces résultats, la densité du gaz oléfiant est de 0,978, en prenant celle de l'air pour unité, et en admettant 0,416 pour la densité de la vapeur du carbone, et 0,073 pour celle de l'hydrogène ».

Thénard, Gay-Lussac, Dumas ont établis les relations du gaz oléfiant avec les alcools et les éthers. Regnault a étudié surtout les dérivés chloro-substitués. Wurtz a transformé le gaz oléfiant en un alcool diatomique, le glycol.

M. Berthelot a fait la synthèse de ce gaz en combinant, sous l'influence de la chaleur, l'acétylène et l'hydrogène libres :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$$

Cette synthèse peut aussi être effectuée en faisant passer du formène à travers un tube chauffé au rouge :

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2$$

CHLORURE D'ÉTYLÈNE $C^4H^4Cl^2$

(Liqueur des Hollandais).

Le chlorure d'éthylène a été découvert, en même temps que l'éthylène, par les mêmes chimistes, d'où le nom de *Liqueur des Hollandais* qu'on lui a donné. Ayant mélangé, dans une éprouvette placée sur l'eau, parties égales d'éthylène

et de chlore, ils remarquèrent une absorption plus rapide que celle qui a lieu entre l'eau et le dernier de ces gaz, et virent se déposer une huile épaisse, gris de perle, plus pesante que l'eau. Le chlore, à cette époque, était considéré comme de l'acide muriatique oxygéné, aussi les chimistes hollandais cherchèrent-ils à expliquer la formation du chlorure d'éthylène soit par l'addition d'une portion d'oxygène, soit par la soustraction d'une partie de l'hydrogène au gaz oléfiant.

En 1816, Robiquet et Colin examinèrent la liqueur des Hollandais. « La découverte de ce corps, disent-ils, produisit une grande sensation à cette époque, (1796), et tous les chimistes y prirent un vif intérêt, non pas précisément par la singularité du résultat qu'elle offrait, mais bien plutôt parce qu'elles confirmait parfaitement les idées que l'on avait alors sur la nature des huiles et de l'acide muriatique. On la jugea donc très propre à donner un nouveau degré de force aux idées déjà reçues depuis l'établissement de la doctrine pneumatique, et on trouva très naturel que de l'hydrogène et du carbone formassent de l'huile par leur combinaison avec l'oxygène de l'acide muriatique oxygéné. Mais aujourd'hui que les chimistes considèrent l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, on ne peut plus donner une explication satisfaisante de ce phénomène, si on admet que le corps huileux que l'on obtient par la réaction du chlore et du gaz oléfiant puisse avoir quelque analogie de composition avec les huiles ordinaires. En effet, en adoptant l'hypothèse actuelle, on ne peut y supposer d'oxygène, à moins qu'on en admette dans la composition du gaz oléfiant, ce qui serait tout à fait contradictoire avec l'opinion des meilleurs chimistes et des plus célèbres physiciens.

« Ces considérations nous ont engagés à faire un nouvel examen de ce liquide huileux. »

Les recherercherches de Robiquet et Colin mirent hors de doute :

1° Que la liqueur des Hollandais est le produit de l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné ;

2° Que ces deux corps réagissent également bien l'un sur l'autre, qu'ils soient secs ou humides ;

3° Que la liqueur des Hollandais qui en résulte ne renferme pas d'oxygène, mais seulement du chlore, du carbone et de l'hydrogène.

Mais ils ne parvinrent pas à fixer les propositions relatives de ces trois corps, les méthodes d'analyse connues aujourd'hui n'étant pas d'un usage familier aux chimistes de cette époque.

Peu de temps après, Gay-Lussac détermina la densité de la vapeur de la liqueur des Hollandais. Le nombre auquel il parvint étant exactement la somme des densités du chlore et de l'hydrogène carboné, il parut évident à tous les chimistes que ce liquide devait être formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné.

Ces conclusions furent confirmées par une analyse de Despretz; les détails de celle-ci n'ont jamais été publiés, mais l'auteur dit qu'en se servant de l'oxyde de cuivre, il s'est assuré que la composition de la liqueur des Hollandais est telle qu'on l'avait admise d'après la densité de sa vapeur.

Dumas, en 1831, détermina la composition de la liqueur des Hollandais en opérant au moyen du potassium ; il trouva qu'elle était formée de :

Carbone	24,6.
Hydrogène	4,1.
Chlore	73,0.
	101,7.

« En calculant la composition de cette substance, dit-il, d'après la supposition admise qu'elle est formée de chlore et d'hydrogène bicarboné à volumes égaux, on trouve :

Carbone	24,6.
Hydrogène	4,1.
Chlore	71,3.
	100,0.

« La liqueur des Hollandais résulte donc de l'union pure et simple du chlore avec l'hydrogène bicarboné. Ces deux gaz se combinent à volumes égaux ainsi qu'on l'avait admis. »

Dans une analyse, Liebig trouva des nombres un peu différents de ceux de Dumas ; aussi Regnault, en 1835, entreprit-il de nouvelles recherches sur la liqueur des Hollandais. Ses résultats confirmèrent ceux de Dumas.

La liqueur des Hollandais dissout le chlore ; sous l'influence de la lumière solaire, elle perd son hydrogène, équivalent par équivalent, et donne naissance aux composés suivants :

Chlorure	d'éthylène	chloré	$C^4H^3Cl^3$
—	—	bichloré	$C^4H^2Cl^4$
—	—	trichloré	C^4HCl^5
—	—	quadrichloré	C^4Cl^6

Le brome absorbe l'éthylène en quantité considérable, et il se produit une huile analogue à la liqueur des Hollandais.

D'après M. Cahours, le brome donne, à la manière du chlore, les composés suivants :

$C^4H^3Br^3$
$C^4H^2Br^4$
C^4HBr^5

L'iode absorbe également ce gaz en grande quantité, et il se produit, soit sous l'influence d'une douce chaleur, soit sous l'influence de la lumière solaire, un corps cristallisé en longues aiguilles blanches, correspondant à la liqueur des Hollandais.

L'éthylène monochloré et l'éthylène bichloré ont été découverts par Regnault. L'éthylène perchloré a été obtenu d'abord par Faraday, puis par Regnault.

Le bromure d'éthylène a été découvert par Balard, en 1826.

L'éthylène monobromé a été découvert par Regnault ; l'éthylène bibromé a été préparé par Sawitch.

Faraday a obtenu, en 1821, l'iodure d'éthylène.

L'éthylène iodé a été préparé par Regnault.

Frankland et Kolbe ont obtenu l'hydrure d'éthylène.

PROPYLÈNE. C^6H^6

Le propylène a été entrevu, en 1851, par Reynolds dans la décomposition pyrogénée de l'alcool amylique ; mais il n'a été préparé à l'état de pureté que par MM. Berthelot et Luca en faisant réagir le mercure et l'acide chlorhydrique sur le propylène iodé. M. Berthelot en a fait la synthèse.

BUTYLÈNE. C^8H^8

Le butylène a été découvert par Faraday, en forçant des vapeurs de corps gras à passer dans un tube chauffé au rouge.

ACÉTYLÈNE. C^4H^2

En 1836, Edm. Davy, en traitant par l'eau le résidu noir qui se produit dans la préparation du potassium au moyen du charbon et de la crème de tartre calciné, obtint le premier l'acétylène. Cependant cette observation tomba dans l'oubli.

Perrot obtint ce même gaz en faisant réagir l'étincelle électrique sur les vapeurs d'alcool et d'éther.

En 1839, on signala, dans une conduite de gaz en cuivre, l'existence de composés cuivriques explosibles à 200° : cette observation fut confirmée par Crova, qui retrouva le même corps dans des tuyaux de conduite du gaz d'éclairage.

Bœttger annonça ensuite qu'on obtient ces composés explosifs en faisant passer le gaz d'éclairage dans des solutions ammoniacales de cuivre ou d'argent.

Quet, d'autre part, avait preparé le même composé rouge et détonant en faisant réagir une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre sur les gaz qui résultent de la décomposition de l'alcool soit au moyen de l'étincelle, soit au moyen de la chaleur.

Mais aucun de ces chimistes n'avait déterminé la nature de ces composés, ni analysé le gaz qui s'en dégage sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot, de 1859 à 1863, a publié dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences une série de notes dans lesquelles il annonce la découverte de l'*acétylène* ou *protohydrure d'hydrogène*, notes qui ont été reproduites, en 1863, dans les *Annales de chimie et de physique*.

M. Berthelot a réalisé la synthèse de ce gaz.

ALLYLÈNE. C^6H^4

L'allylène a été entrevu d'abord par Cahours et Hofmann, mais ce fut Sawitsch qui, en 1861, le prépara pour la première fois à l'état de pureté. A peu près à la même époque, Markownikoff l'a également obtenu au Laboratoire de chimie de l'Université de Kasan (Russie).

CROTONYLÈNE. C^8H^6

Le crotonylène a été découvert par Caventou, en traitant le butylène monobromé par une dissolution alcoolique d'éthylate de soude.

VALÉRILÈNE. $C^{10}H^8$

Le valérylène a été découvert par M. Reboul.

TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine était déjà connue des anciens, qui se la procuraient à l'aide d'un mode de distillation très imparfait. « Avec la poix, dit Pline, on fait l'huile appelée pissine, en la faisant cuire et en étendant, au-dessus de la vapeur qui s'en exhale, des toisons, qu'on exprime ensuite ; la meilleure huile de poix se fait avec la poix du Bruttium, laquelle est très grasse et très résineuse. La couleur de l'huile est fauve. » Cette préparation se faisait surtout en Grèce dans la ville de Colophon, d'où le nom de *Colophane* donnée au résidu de la distillation.

Cependant cè n'est guère qu'à partir du commencement de ce siècle que l'essence de térébenthine a été étudiée d'une façon suivie.

En 1804, Kindt combinait l'essence de térébenthine avec l'acide chlorhydrique.

Opperman, en 1831, montrait que le *camphre artificiel*, sous l'influence de la chaux caustique, perdait son acide chlorhydrique, avec régénération d'un corps susceptible de se solidifier à la température de $+10$ à $+12°$.

Mais la véritable nature de ces composés était ignorée.

Ce fut Dumas qui établit, en 1832, la véritable composition de l'essence de térébenthine ; il démontra que c'était un carbure d'hydrogène répondant à la formule $C^{20}H^{16}$, et que son chlorhydrate, ou camphre artificiel, avait pour composition $C^{20}H^{16}HCl$.

Deville, en 1840, étudia l'action des divers réactifs sur l'essence de térébenthine.

Enfin, M. Berthelot, dans une série de mémoires remarquables, a soumis la térébenthine à une étude approfondie.

CAOUTCHOUC

Dès le commencement du XVIII° siècle, on rapporta d'Amérique comme objet de curiosité des échantillons d'une substance appelée *caoutchouc* ; les morceaux qui arrivaient en Europe avaient ordinairement la forme de bouteilles, d'oiseaux, etc. Jusqu'en 1735, on ne savait rien de cette substance, sinon qu'elle provenait d'un arbre.

A cette époque les Académiciens français arrivèrent dans l'Amérique méridionale pour y mesurer un degré du méridien. La Condamine, l'année suivante, envoya à l'Académie une description du caoutchouc. Il fit connaître que l'arbre qui fournit cette substance croissait au Brésil dans la province d'Esmeraldas, lequel était appelé par les indigènes *Hhevé*; le suc laiteux qui en découlait, après s'être épaissi, constituait le caoutchouc.

Don Pedro Maldonado, qui accompagnait les Académiciens français, trouva le même arbre sur les bords du Maragnon ; mais il mourut peu de temps après, et ses manuscrits ne furent jamais publiés. Fresnau, après de longues et pénibles recherches, découvrit le même arbre à Cayenne; la description qu'il en donna fut lue à l'Académie en 1751.

La Condamine et Fresnau firent connaître quelques-unes des propriétés du caoutchouc, mais Macquer entreprit, le premier, de l'examiner avec soin: ses expériences furent publiées dans les Mémoires de l'Académie en 1768. Berniard, Grossart et Fourcroy complétèrent ensuite le travail de Macquer.

La première analyse exacte du caoutchouc est due à Faraday.

Pendant longtemps cette substance n'eut que des usages fort restreints et ne servit presque, jusqu'en 1821, qu'à effacer les traces de crayon sur le papier (d'où son nom anglais, *india rubber*, effaceur indien), et à faire quelques instruments de chirurgie. A cette époque Mackintosh, fabricant de Manchester, découvrit la solubilité du caoutchouc dans l'essence de houille et utilisa cette propriété pour fabriquer des vêtements imperméables. Avant lui on savait bien que cette substance était soluble dans l'essence de térébenthine, l'éther et l'huile volatile qu'on retire du caoutchouc lui-même par la distillation ; mais l'éther et l'huile volatile étaient trop chers, et il fallait perdre une trop grande quantité d'essence de térébenthine dans la préparation des vêtements imperméables, pour produire ces objets à bon marché.

En France, Ratier et Guibal indiquèrent un procédé pour la fabrication des fils de caoutchouc.

Enfin, en 1839, Goodyear découvrit la vulcanisation du caoutchouc. Il tint son procédé secret et garda pendant quelque temps le monopole de cette préparation. Mais Hancock, fabricant de caoutchouc à Newingston, d'après l'examen chimique des objets en caoutchouc vulcanisé provenant d'Amérique, parvint à pénétrer le secret de Goodyear.

Depuis cette découverte qui permet de modifier les propriétés du caoutchouc,

es usages de cette substance se sont multipliés, et aujourd'hui on en emploie les quantités énormes.

La *gutta-percha* a été introduite en Europe, en 1843, par un chirurgien anglais nommé Montgomérie.

BENZINE $C^{12}H^6$

La benzine a été découverte, en 1825, par Faraday, dans un liquide déposé dans un gaz portatif préparé par la décomposition de l'huile sous l'influence de la chaleur et conservé sous pression; d'après sa composition qui répond à la formule $(C^2H)^4$, il lui donna le nom de *bicarbure d'hydrogène*. « Il est généralement connu aujourd'hui, dit Faraday, que dans les opérations de la compagnie pour le gaz portatif, lorsqu'on comprime le gaz de l'huile dans les vases, il s'y dépose un liquide que l'on peut en retirer et conserver. La pression employée est de 30 atmosphères. Le gaz contenu dans un gazomètre au-dessus de l'eau passe d'abord dans un récipient très fort, et de là au moyen de tuyaux, dans les vases portatifs. La condensation s'opère principalement dans le récipient, et c'est dans ce vaisseau qu'a été pris le liquide sur lequel j'ai fait mes expériences. Ce liquide se présente comme un fluide léger, quelquefois transparent et sans couleur, d'autres fois opalescent, étant jaune ou brun par transmission, et vert par réflexion. Il a l'odeur du gaz de l'huile. Lorsqu'on ouvre la bouteille où il est contenu, il s'évapore abondamment, et même si la température est élevée de quelques degrés de plus, on le voit quelquefois entrer en ébullition. Très peu de temps après, cette abondante émission de vapeur cesse, et la portion qui reste est comparativement plus fixe. »

En soumettant ce liquide à des distillations fractionnées, Faraday obtint le *bicarbure d'hydrogène*. « Cette substance, dit-il, fut obtenue de la manière suivante: des tubes contenant des produits rectifiés furent introduits dans un mélange frigorifique à — 18°; plusieurs se troublèrent, propablement à cause de la présence d'un peu d'eau; le produit recueilli à 80° devint en partie solide, et deux autres recueillis, l'un à 85°,5 et l'autre à 87°,7, le devinrent beaucoup plus. Les liquides dans chaque tube ayant été décantés, on fit fondre les parties solides et on les réunit dans un tube plus fort et plus large que les précédents, qui fut plongé dans le mélange frigorifique. On introduisit ensuite du papier brouillard dans le tube, et par le moyen d'un autre tube plus étroit, on le pressa sur la surface de la substance solide. On parvint ainsi à séparer beaucoup de matière solide, et à obtenir une substance solide qui ne fondait qu'à environ — 1°. Ensuite, au moyen d'une presse hydraulique, on acheva de la purifier, en ayant soin de refroidir préalablement à — 18° le papier dans lequel elle devait être enveloppée, ainsi que les autres corps qui devaient en être le plus près. Enfin elle fut distillée sur de la chaux caustique pour en séparer l'eau qu'elle aurait pu contenir...

« Quant à la composition de cette substance, mes expériences tendent à prouver qu'elle est composée de deux atomes de carbone et de un atome d'hydrogène. L'absence de l'oxygène est démontrée par l'inaction du potassium, et

par les résultats qu'on obtient lorsqu'on fait passer la substance à travers un tube rouge.

« 0,776 grains décomposés par l'oxyde de cuivre ont fourni :

Carbone	0,7117
Hydrogène	0,0644

En 1833, Mitscherlich retrouva le même corps dans la distillation de l'acide benzoïque avec la chaux. « Si l'on mêle, dit-il, de l'acide benzoïque avec une quantité d'une base puissante plus que suffisante pour saturer deux fois une quantité double d'acide benzoïque, si l'on mêle par exemple, une partie d'acide avec trois parties de chaux éteinte, et que l'on soumette le mélange à la distillation, il passe d'abord de l'eau, et ensuite un liquide limpide et oléagineux qui nage à la surface de l'eau. Si l'on chauffe très lentement le mélange, le résidu dans la cornue est absolument incolore, et lorsqu'on le dissout dans un acide, il donne un dégagement d'acide carbonique, mais pas la moindre trace de résidu ; la dissolution dans l'acide est incolore et la distillation ne donne lieu au dégagement d'aucun gaz. Ainsi l'acide benzoïque se décompose en acide carbonique et en ce liquide oléagineux. On peut séparer complètement ce dernier d'avec l'eau au moyen d'une pipette, puis le distiller après l'avoir agité avec un peu de potasse. Distillé sur du potassium, ou mis longtemps en contact avec lui, il n'en altère point l'éclat métallique, de sorte que, d'après cela, le liquide ne contient pas d'oxygène. Comme on le retire de l'acide benzoïque, et qu'il y a probablement quelques relations entre lui et les combinaisons de benzoyle, le nom de *benzine* lui convient le mieux, puisque déjà MM. Liebig et Wöhler ont choisi celui de *benzoïne* pour le composé isomérique de l'huile d'amandes amères ».

Mitscherlich trouva pour composition de la benzine :

Carbone	92,62
Hydrogène	7,76
	100,38

Vers la même époque, M. Péligot constata la présence de la benzine parmi les produits de la distillation sèche du benzoate de chaux.

La benzine fut signalée dans le goudron de houille, en 1842, par Leigh, puis retirée de ce produit par Hofmann de Mansfield, en 1843.

Sa synthèse a été effectuée par M. Berthelot en chauffant dans une cloche courbe de l'acétylène ; dans ces circonstances, ce gaz subit une triple condensation : $3C^4H^2 = C^{12}H^6$.

Nitrobenzine $C^{12}H^5AzO^4$. — La nitrobenzine a été découverte, en 1835, par Mitscherlich. « L'acide nitrique pur et passablement concentré, dit-il, agit si peu sur la benzine, qu'on peut les distiller ensemble sans altérer la benzine. Au contraire, si on la chauffe avec de l'acide nitrique fumant, il se manifeste une réaction avec dégagement de chaleur ; aussi ne doit-on ajouter la benzine qu'en petite quantité à l'acide échauffé. La combinaison qui en résulte se dissout

entièrement dans l'acide nitrique chaud; mais, par le refroidissement, elle se sépare en partie, et se rassemble à la surface de la liqueur, parce qu'elle est plus légère que l'acide nitrique. Si l'on étend l'acide avec de l'eau, le produit tombe au fond du vase, parce qu'il est plus dense que l'eau. En le lavant avec de l'eau et le redistillant, on peut l'obtenir parfaitement pur. Ce composé se présente sous forme de liquide légèrement jaunâtre, d'une saveur extrêmement douce et d'une odeur particulière, que l'on peut placer entre celle de l'huile d'amandes amères et de l'huile de cinnamone....

« La moyenne de deux analyses de cette substance a donné les nombres suivants :

Carbone	58,53
Hydrogène	4,08
Azote	11,20
Oxygène	25,99

TOLUÈNE $C^{14}H^{8}$

Le toluène, qui ne diffère de la benzine que par C^2H^2 en plus et qui par conséquent est son homologue supérieur, a été découvert, en 1838, par Pelletier et Walter dans les produits pyrogénés provenant de la distillation des matières résineuses des pins et des sapins. Il fut désigné par ces deux savants sous le nom de *rétinnaphte*. Peu de temps après, il fut retiré du baume de Tolu par H. Sainte-Claire Deville, qui lui donna le nom de *benzoène*. Glénard et Boudault annoncèrent que le sang-dragon fournissait un carbure analogue, qu'ils appelèrent le *dracyle*.

Gerhardt, le premier, émit l'opinion que le retinnaphte, le benzoène et le dracyle n'était qu'une seule et même substance. Berzélius proposa, pour désigner celle-ci, le nom de *toluol* ou *toluine*, qui fut ensuite changé par Cahours en *toluène*.

Mansfield, en 1843, annonça sa présence dans les huiles de goudron de houille bouillant entre 100 et 120°. Cahours le retira des produits huileux qui se séparent lorsqu'on étend d'eau l'esprit de bois brut.

Sa synthèse a été effectuée par M. Berthelot (voie sèche) et par MM. Fittig et Tollens (voie humide).

NAPHTALINE $C^{10}H^{8}$

En 1820, Garden et Chamberlain, en chauffant au rouge du goudron de houille, découvrirent la naphtaline. Kidd, l'année suivante, étudia ses principales propriétés. Elle fut analysée pour la première fois par Faraday, qui trouva pour sa composition :

Carbone	93,75
Hydrogène	6,25

En 1832, sa présence dans tous les produits de la fabrication du noir de fumée fut signalée par Reichenbach.

Laurent, dans une série de mémoires, a étudié avec le plus grand soin la naphtaline et a découvert un grand nombre de ses dérivés.

ANTHRACÈNE $C^{28}H^{10}$

Ce carbure a été découvert dans le goudron de houille, en 1832, par Dumas et Laurent, qui lui donnèrent le nom de *paranaphtaline*. « Pour donner une idée exacte des phénomènes qui se passent pendant la distillation du goudron de houille, disent ces deux savants chimistes, il faudrait des lumières que la chimie organique est loin de posséder. Nous n'en dirons ici que ce qui convient pour qu'on puisse répéter l'expérience avec succès.

« On peut diviser en quatre époques bien distinctes la distillation du goudron de houille.

« Le premier produit est une substance oléagineuse qui fournit beaucoup de naphtaline pure.

« Le second produit est encore huileux ; mais il fournit à la fois de la naphtaline et de la paranaphtaline, que l'on peut séparer l'un de l'autre au moyen de l'alcool.

« Le troisième produit est visqueux. Il ne renferme, pour ainsi dire, que de la paranaphtaline, mais elle est accompagnée d'une matière visqueuse qui rend sa purification très difficile.

« Enfin, le quatrième et dernier produit ne se distingue du précédent qu'en ce qu'il est accompagné de cette substance jaune rougeâtre ou orangée qui se montre à la fin de toutes les distillations de cette espèce.

« Pour extraire la paranaphtaline du second de ces produits, il suffit de la refroidir à 10° au-dessous de zéro. La paranaphtaline se dépose en grains cristallins ; on la jette sur un linge pour l'exprimer et on la traite ensuite par l'alcool, qui dissout le reste de la matière huileuse, ainsi que la naphtaline, et qui laisse au contraire la paranaphtaline presque toute entière.

« On soumet la paranaphtaline à deux ou trois distillations, et on l'obtient ainsi très pure.

« Le troisième et le quatrième produit exigent un traitement différent. On dissout le tout dans la plus petite quantité possible d'essence de térébenthine et on soumet cette dissolution à 10° de froid au-dessous de zéro. La paranaphtaline cristallise et peut se séparer facilement au moyen du linge. Exprimée et lavée à l'alcool, elle doit être purifiée par des distillations convenables ».

L'analyse de la paranaphtaline a fourni à Dumas et à Laurent les nombres suivants :

Carbone	93,38	93,73	93,80
Hydrogène	5,96	5,82	6,37
	99,34	99,55	100,17

« D'après ces nombres, le carbone et l'hydrogène se trouvent combinés dans

le rapport de 5 atomes à 2,02, c'est-à-dire dans le rapport de 5 à 2, comme dans la naphtaline.

Cependant les propriétés de la naphtaline diffèrent de celles de la paranaphtaline. « La paranaphtaline n'entre en ébullition qu'à 180°, tandis que la napthtaline fond à 79°; elle ne bout qu'à une température supérieure à 300°, tandis que la naphtaline bout à 212°... »

Dumas et Laurent déterminèrent la densité de vapeur de la paranaphtaline et la trouvèrent égale à 6,741, ce qui correspond sensiblement à la composition suivante :

15 volumes de carbone.	6,3195
6 volumes d'hydrogène.	0,4128
	6,7323

La densité de vapeur de la naphtaline est égale à 4,528 (Dumas), ce qui correspond à la composition suivante :

10 volumes de carbone.	4,213
4 volumes d'hydrogène.	0,2752
	4,4882

« La paranaphtaline serait donc isomère avec la naphtaline, mais trois volumes de naphtaline n'en représenteraient que deux de paranaphtaline. Cette condensation s'accorde avec la différence de volatilité qui existe entre les deux substances. La paranaphtaline moins fusible et moins volatile que la naphtaline, est plus condensée qu'elle, ou, en d'autres termes, possède une vapeur plus dense. Cette relation est assez générale à quelques exceptions près, pour qu'on puisse en faire remarquer une nouvelle application.

« La paranaphtaline et la naphtaline, l'hydrogène bicarboné ordinaire et le bicarbure d'hydrogène (benzine) découvert par M. Faraday, sont encore les seules substances isomériques volatiles dont on ait comparé les densités à l'état de vapeur.

« Ces deux cas d'isomérie présentent une particularité qui pourrait bien offrir plus tard l'un des caractères les plus généraux de l'isomérie.

« Ainsi dans l'hydrogène carboné de Faraday, la condensation est double de celle que présente l'hydrogène carboné ordinaire, c'est-à-dire que les molécules du carbone et de l'hydrogène s'y trouvant dans le même rapport, il y en a deux fois plus dans l'une que dans l'autre.

Cette circonstance suffit pour expliquer comment ces deux corps peuvent différer l'un de l'autre.

« Dans la paranaphtaline, il y aurait une fois et demie plus de molécules de carbone et d'hydrogène sous le même volume que dans la naphtaline, ce qui suffit encore pour expliquer comment ces deux corps, quoique semblablement composés, peuvent néanmoins jouir de propriétés spécifiques distinctes.

AMYLÈNE.

Ce carbure a été découvert, en 1844, par Balard en décomposant l'alcool amylique par le chlorure de zinc :

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}$$

Histoire de l'éclairage au gaz, *par G. Tissandier*. (1)

« La plupart des matières organiques qui, comme la houille, renferment parmi leurs éléments constitutifs une forte proportion de carbone et d'hydrogène, donnent par la distillation, des gaz combustibles qui brûlent avec une flamme éclairante. Quelques lignes suffisent aujourd'hui pour énoncer un fait de la plus haute importance ; mais il a fallu des siècles pour qu'on sût les écrire, et c'est seulement depuis bien peu de temps que l'art de l'éclairage a mis à profit le charbon de terre, si abondamment répandu dans les entrailles du sol.

« La lumière est la première condition de la vie ; plongée dans l'obscurité, la plante s'étiole et dépérit ; enfouis dans les ténèbres, les animaux languissent ou meurent, et l'explorateur qui ose s'aventurer dans les régions arctiques, pendant la longue nuit polaire, n'arrive à revoir le soleil qu'au prix des plus terribles souffrances. L'homme a, dans tous les temps, cherché à remplacer la lumière solaire et à combattre l'obscurité, par la combustion de matières organiques : les peuples les plus primitifs brûlaient la graisse des animaux ou s'éclairaient avec des torches de résine, et la lueur blafarde qui s'échappait de ces lampes grossières leur permettait d'attendre avec moins d'inquiétude l'heure où l'astre du jour paraît au-dessus de l'horizon pour venir animer toute la nature.

« Les anciens, les Grecs et les Romains, n'avaient d'autre appareil d'éclairage que la lampe à huile où brûlait lentement une mèche poreuse ; ils produisaient des lampes gracieuses et élégantes : mais, bien plus artistes que praticiens, ils négligeaient les perfectionnements qu'auraient pu facilement atteindre ces systèmes élémentaires. Pendant tout le moyen-âge, aucun progrès ne se réalise dans l'art de l'éclairage ; on dirait que la lumière physique suit en quelque sorte la lumière morale ; plus un peuple est ignorant et grossier, moins ses modes de produire des rayons artificiels sont perfectionnés. Pendant l'heure sombre du moyen-âge, la flamme fuligineuse de l'humble lampe à huile brille d'un bien faible éclat, et, à côté d'elle, la chandelle jette des rayons blafards sur une société maladive. C'est aux Celtes qu'on attribue l'invention de la chandelle, qui se fabriquait à l'aide du suif de mouton : on coulait la graisse dans des moules cylindriques dans l'axe desquels on avait placé à l'avance une mèche en coton. La fameuse chandelle remplaça bientôt la lampe, et c'est elle qui, pendant des siècles, lançait une pâle lueur dans la chambre du manant comme dans le palais des rois.

« En 1016, sous Philippe Ier, nous voyons s'organiser la première corporation des chandeliers, en même temps que la *lanterne* fait aussi son apparition. Les passants attardés la tenaient à la main ; on en plaçait bien quelques-unes à la porte des couvents sous les statuettes de la Vierge qui protégeaient la modeste lumière ; mais celles que l'on suspendait dans les rues ne tardaient pas à dispa-

(1) *La Houille*, par G. Tissandier.

raître, car les voleurs et les larrons n'aimaient guère ces nouveaux et indiscrets témoins de leurs brigandages. Jusqu'au milieu du dix-septième siècle. Paris était infesté de voleurs qui couraient les rues désertes et obscures, détroussant les honnêtes bourgeois attardés. On n'a pas oublié ces vers de Boileau :

Le bois le plus funeste et le moins fréquenté
Est, auprès de Paris, un lieu de sûreté.

« La première ordonnance relative à l'éclairage date de 1524; un arrêt du Parlement ordonne aux bourgeois de suspendre des lanternes à leurs fenêtre :

« Pour éviter, est-il dit dans cet acte, les périls et inconvénients du feu qui « pourraient advenir en cette ville de Paris. et résister aux entreprises et cons- « pirations d'aucuns boutefeux étant présents en ce royaume, qui ont conspiré « mettre le feu ès bonnes villes de cedit royaume, comme jà ils ont fait en « aucunes d'icelles villes ; la Cour a ordonné et enjoint derechef à tous les ma- « nans et habitants de cette ville, privilégiés et non privilégiés, que par chacun « jour ils ayent à faire le guet de nuit... Et outre, icelle Cour enjoint et com- « mande à tous lesdits habitants et à chacun d'eulx, qu'ils ayaient à mettre à « neuf heures du soir à leurs fenestres respondantes sur la rue une lanterne gar- « nie d'une chandelle allumée en la manière accoutumée, et que ung chacun se « fournisse d'eau en sa maison, afin de remédier promptement audit inconvé- « nient, se aucun en survient. »

« Les lanternes ne produisirent pas d'effet bien salutaire, car l'année suivante Paris est dévasté par la bande de voleurs qui a été si célèbre sous le nom de *mauvais garçons*.

« En 1558, on ordonna que chaque rue serait surveillée par un veilleur de nuit, qui allumerait du feu « pour voir et escouter de fois et d'autre ». On supprima en même temps les lanternes aux fenêtres, et on les remplaça par des falots allumés dans tous les carrefours. Quel bizarre aspect devaient offrir les rues boueuses et tortueuses de notre brillante métropole ! et quelle sécurité pouvait-il y avoir pour l'inoffensif passant, perdu dans le dédale de ce sombre labyrinthe ? Que dirait le bourgeois de Paris du seizième siècle, s'il jetait un regard sur la ligne lumineuse de nos boulevards, et s'il voyait cette rangée de becs de gaz qui lancent de toutes parts mille rayons lumineux. semblables à une constellation géométrique d'étoiles ! Quel ne serait pas surtout son étonnement, quand il apprendrait la source merveilleuse de cette illumination féerique !

« Tous les règlements les plus scrupuleux se heurtèrent contre une infinité d'obstacles, et la coalition des malfaiteurs, amis de l'ombre, combattait hardiment l'envahissement de la lumière. Les falots et les veilleurs n'empêchaient pas les bandits d'accomplir leurs crimes, comme nous le prouve l'accueil enthousiaste fait, le siècle suivant, à l'institution des *porte-flambeaux*, qui reconduisaient chez eux les habitants attardés. C'est l'abbé Laudati qui créa cette institution en 1665, après avoir obtenu du jeune roi Louis XIV un privilège de vingt ans, « aux charges et conditions que tous les flambeaux dont se serviraient les commis seraient de bonne cire jaune, achetés chez les épiciers de la ville, ou par

eux fabriqués et marqués aux armes de la ville. » Ces cierges étaient divisés en portions de cinq sous, et, moyennant une faible rétribution, les *porte-flambeaux*, armés de leur fanal, accompagnaient les citadins jusqu'au seuil de leur demeure.

« Le 2 décembre 1667 est une date mémorable dans l'histoire de l'éclairage, c'est celle de l'apparition d'une ordonnance célèbre qui prescrit d'établir, à poste fixe, des lanternes dans toutes les rues. Il y a donc deux siècles environ que prit naissance le premier système régulier d'éclairage. Il avait fallu bien des années pour arriver à ce progrès si simple, et bien des années allaient suivre sans qu'on songeât à l'améliorer sensiblement. Le dix-huitième siècle ne s'occupa guère des lumières nocturnes, et le règne de Louis XV ne fit rien pour l'éclairage.

« A la fin du siècle dernier, Lavoisier nous enseigne que Paris était éclairé par six mille six cents chandelles ; aujourd'hui plus de cent mille becs de gaz s'allument chaque soir au milieu de notre brillante métropole, et, dans un siècle d'ici, l'historien à venir rira peut-être de nos procédés élémentaires et raillera les hommes d'aujourd'hui, comme nous nous moquons de nos pères !

« Depuis Lavoisier, des industriels devenus célèbres perfectionnèrent singulièrement les appareils d'éclairage, et notre siècle a déjà inventé, comme on le sait, bien des lampes ingénieuses. Lampes Carcel et lampes-modérateurs, bougies de stéarine et bougies de paraffine, pétrole et essences minérales, ont rapidement pris naissance après les premiers systèmes devenus célèbres d'Argant et de Quinquet. Quelque intérêt que puissent offrir ces instruments ingénieux, quelque instructive que soit l'histoire de ces modestes inventeurs, qui ont rendu bien des services à leur époque, nous les passeront sous silence pour ne pas sortir des limites de notre cadre. Nous nous arrêterons seulement devant le créateur immortel de l'éclairage au gaz, qui, par son génie, devait faire naître une mémorable et salutaire révolution, dans l'art si précieux de produire la lumière, en utilisant le charbon de terre.

« Philippe Lebon, comme tant d'autres bienfaiteurs de l'humanité, n'a pas à beaucoup près la célébrité qui devrait lui appartenir ; l'histoire qui, dans son impartialité, est souvent incomplète, a jusqu'ici oublié de l'inscrire sur la liste des grands inventeurs. Quand on étudie les documents qui se rattachent à l'existence de Philippe Lebon, quand on suit pas à pas les éclairs de génie qui jaillissent dans son cerveau, quand on voit les obstacles qu'il a dû vaincre, quand on approfondit son grand caractère et les beaux sentiments qui l'animent, on reste saisi d'admiration devant l'humble travailleur qui dota son pays d'un si grand bienfait.

« Philippe Lebon naquit à Brachay (Haute-Marne), le 29 mai 1767 : vingt ans après il est admis à l'École des ponts et chaussées, où il ne tarde pas à se signaler par son esprit ingénieux et investigateur ; ses premiers travaux sont relatifs à la machine à vapeur alors à ses débuts, et le 18 avril 1792, le jeune ingénieur obtient une récompense nationale de deux mille livres « pour continuer « des expériences qu'il a commencées sur l'amélioration des machines à feu ».

« C'est à peu près à la même époque que Philippe Lebon fut mis sur la voie de l'éclairage au gaz, pendant un séjour qu'il fit à Brachay. Un jour, il jette

une poignée de sciure de bois dans une fiole de verre qu'il chauffe sur le feu, il il voit se dégager du flacon une fumée abondante, qui s'enflamme subitement et produit une belle flamme lumineuse. A compter de ce jour, l'industrie venait de faire une des plus grandes et des plus utiles conquêtes, Philippe Lebon avait allumé la première lampe à gaz. Quelques esprits, toujours enclins à dénigrer toute idée nouvelle, à jeter la pierre à tout homme dans le cerveau duquel a jailli l'étincelle de l'invention, ont voulu ravir à Philippe Lebon l'honneur qui lui revient, en disant qu'il devait son intention au hasard ; mais, pour notre part, nous ne croyons pas à ces causes fortuites, et nous sommes persuadés que le hasard n'accorde ses faveurs qu'au génie persévérant. N'est-ce pas aussi le hasard qui fit tomber une pomme sous les yeux de Newton, et qui le conduisit par sa chute à méditer sur les causes de l'attraction des corps ? mais est-ce le hasard qui ouvrit, à l'illustre génie, les secrets de la gravitation des mondes ? Bien souvent les rafales du nord détachent des pommes de leurs tiges ; mais il ne se trouve pas souvent là un Newton pour les ramasser !

« Que de chimistes, avant Philippe Lebon, avaient vu brûler du bois ou de la houille ! Mais pas un jusque-là n'avait compris ce que contenait ce fait si simple en apparence. Que d'hommes ont regardé le couvercle d'une bouilloire se soulever sous les efforts de l'ébullition ? Mais il n'y a que Watt qui ait deviné la machine à vapeur dans cette observation si simple. Il appartient au génie seul de comprendre l'avenir, et de discerner par une intuition merveilleuse ce qui est propre à grandir, en négligeant ce qui n'est pas viable. En quelques jours, Philippe Lebon comprit l'importance de l'expérience qu'il venait de faire, et, avec le coup d'œil de l'esprit supérieur, il résolut de se mettre à l'œuvre. Il venait de constater que le bois et les combustibles pouvaient dégager, sous l'action de la chaleur, un gaz propre à l'éclairage et au chauffage. Il avait vu que le gaz qui se dégage du bois calciné est accompagné de vapeurs noirâtres d'une odeur âcre et empyreumatique. Pour qu'il pût servir à produire la lumière, il fallait le débarrasser de ces produits étrangers. Lebon fit passer les vapeurs par un tuyau de dégagement, dans un flacon rempli d'eau qui condensait les matières goudronneuses ou acides, et le gaz s'échappait à l'état de pureté ; ce modeste appareil est la première image de l'usine à gaz : il en comprend les trois parties essentielles, appareils de production, système de purification, et récipient pour recueillir le gaz.

« Philippe Lebon continua à la campagne ses premières expériences ; il travailla lui-même avec une ardeur fébrile à construire un appareil en briques où se distillait le bois : il façonna grossièrement un épurateur à eau où se condensaient le goudron et l'acide acétique. A la sortie de cette cuve, le gaz s'échappait à l'extrémité d'un tube ; il y brûlait, et les voisins émerveillés venaient admirer cette belle lumière qui se produisait si facilement sous leurs yeux.

« Un an après, l'inventeur avait vu Fourcroy, de Prony, et les grands savants de son époque ; le 6 vendémiaire an VIII (28 septembre 1799), il prend un brevet d'invention, où il donne la description complète de sa *thermolampe*, au moyen de laquelle il produit un gaz de l'éclairage lumineux, en même temps qu'il fabrique du goudron de bois et de l'acide pyroligneux ou acétique. Dans

son brevet il mentionne *la houille* comme propre à remplacer le bois, il expose son système avec une émotion visible et une ardeur singulière : en lisant ce qu'il a écrit, on est frappé de cette forme de persuasion qui ne permet pas de douter qu'il présageait l'avenir réservé à son système.

« Malheureusement Philippe Lebon ne pouvait consacrer tout son temps à sa découverte; ingénieur des ponts et chaussées, il fallait accomplir ses fonctions. Il se rend, comme *ingénieur ordinaire*, à Angoulême ; mais il n'arrive pas à oublier son gaz d'éclairage, et il regrette vivement Paris, qu'il appelle « un incomparable foyer d'étude ». Il s'occupe de mathématiques et de science ; il se fait aimer de tous, et son esprit erre bien loin de ses occupations journalières. L'ingénieur en chef ne tarde pas à se plaindre de Philippe Lebon, il le jalouse, car il sent dans ce jeune homme un esprit supérieur, et peut-être un confrère embarrassant; il cache une perfidie sous une estime apparente, et cherche à le faire destituer de ses fonctions. Tout occupé de son projet d'éclairage, Philippe Lebon quittait souvent Angoulême pour retourner à Brachay, où il perfectionnait sans cesse sa chère découverte ; son ingénieur en chef s'était plaint de son inexactitude, et ses dénonciations valurent une enquête contre Lebon. Une commission, nommée pour examiner les griefs qu'on avait articulés contre lui, déclara « qu'il était à l'abri de tout reproche ». Du reste, la lettre suivante, que Philippe Lebon écrivit au ministre, peint parfaitement le caractère plein de grandeur de notre inventeur :

« Ma mère, écrit Philippe Lebon au ministre, venait de mourir ; par suite de « cet événement, j'ai été forcé de me rendre précipitamment à Paris... Tel est « le caractère de ma faute. L'amour des sciences et le désir d'être utile l'a encore aggravée. J'étais tourmenté du besoin de perfectionner quelques découvertes.... Enfin j'avais eu le bonheur de réussir, et d'un kilogramme de bois « j'étais parvenu à dégager, par la simple chaleur, le gaz inflammable le plus « pur, et avec une énorme économie et une abondance telle, qu'il suffisait pour « éclairer pendant deux heures avec autant d'intensité de lumière que quatre « ou cinq chandelles. L'expérience en a été faite en présence du citoyen Prony, « directeur de l'École des ponts et chaussées ; du citoyen Lecamus, chef de la « troisième division ; du citoyen Besnard, inspecteur général des ponts et « chaussées ; du citoyen Perard, un des chefs de l'École polytechnique... J'étais « heureux, parce que je me promettais de faire hommage au ministre du fruit « de mes travaux ; un mémoire, qui avait déjà obtenu l'approbation du citoyen « Prony et de plusieurs savants, sur la direction des aérostats, devait également « vous être présenté lorsque les mêmes affaires m'ont rappelé à Paris. Il fallait « qu'elles fussent bien impérieuses pour m'arracher à des occupations qui faisaient mes délices ! Mais qu'elles seraient affreuses, si elles me forçaient d'abandonner un corps dans lequel les chefs ont bien voulu couronner mes premiers efforts par les divers prix, et me confier le soin d'y professer successivement toutes les parties des sciences, suivies dans l'École des ponts et chaussées ! Je ne puis me persuader que les circonstances où je me trouve, la fureur « de cultiver les sciences, d'être utile à la patrie et de mériter l'approbation « d'un ministre qui ne cesse de les cultiver, d'exciter, d'appeler et d'encourager

« les sciences, et qui m'a même rendu en quelque sorte coupable, puissent « me faire encourir une peine aussi terrible. Je vais me rendre à Paris : la « plus affreuse inquiétude m'y conduit, mais l'espérance m'y accompagne. »

Philippe Lebon fut renvoyé à son poste ; mais la guerre décimait les ressources de la France, et la République, pendant que Bonaparte était en Italie, n'avait plus le temps de payer ses ingénieurs. Lebon écrivit au ministre des lettres pressantes pour rentrer dans les sommes dues sur ses émoluments ; mais toutes les lettres restaient sans réponse. Sa femme vint à Paris, et ses démarches furent infructueuses ; elle écrivit elle-même au ministre la lettre suivante qui existe dans les archives de l'École des ponts et chaussées :

Liberté, Égalité. — Paris, 22 messidor an VII de la République française une et indivisible. — La femme du citoyen Lebon au citoyen ministre de l'intérieur.

« Ce n'est ni l'aumône ni une grâce que je vous demande, c'est une justice. « Depuis deux mois, je languis à cent vingt lieues de mon ménage. Ne forcez « pas, par un plus long délai, un père de famille à quitter, faute de moyens, un « état auquel il a tout sacrifié... Ayez égard à notre position, citoyen ; elle est « accablante et ma demande est juste. Voilà plus d'un motif pour me persua- « der que ma démarche ne sera pas infructueuse auprès d'un ministre qui se « fait une loi et un devoir d'être juste.

« Salut et estime. Votre dévouée concitoyenne,

« Femme Lebon, née de Brambille. »

« En 1801 Philippe Lebon est appelé à Paris, comme attaché au service de Blin, ingénieur en chef du pavage. Il prend un second brevet, qui est un véritable mémoire scientifique plein de faits et d'idées. Il parle des applications nombreuses du gaz de l'éclairage et de son mode de production, jette les bases de toute la fabrication : fourneau de distillation, appareils condenseurs et épurateurs, brûleurs de gaz dans les becs fermés, rien n'est oublié, pas même la machine à vapeurs et les aérostats. Lebon propose au gouvernement de construire un appareil pour le chauffage et l'éclairage des monuments publics ; mais cette offre est rejetée. C'est alors que l'infortuné inventeur, lassé de toutes ses tentatives, fatigué de ces mille déboires, ne songe plus qu'à recourir au public pour convaincre de l'utilité merveilleuse de son invention. Il loue l'hôtel Seignelay, rue Saint-Dominique-Saint-Germain ; il y appelle le public. Il y fait disposer un appareil à gaz qui distribue la lumière et la chaleur dans tous les appartements et dans la cour, il éclaire les jardins par des milliers de jets de gaz sous forme de rosaces et de fleurs. Une fontaine était illuminée par le nouveau gaz, et l'eau qui en ruisselait paraissait lumineuse. La foule accourt de toutes parts et vient saluer l'invention nouvelle. Philippe Lebon, excité par ce succès, publie un prospectus, sorte de profession de foi, modèle de grandeur

et de sincérité, véritable monument d'une étonnante prévision. Il suit ce gaz dans l'avenir et le voit circuler dans les vastes tuyaux d'où il jettera la lumière dans toutes les rues des capitales futures. Nous reproduisons quelques passages de cette pièce remarquable :

« Il est pénible, dit-il, et je l'éprouve en ce moment, d'avoir des effets ex-
« traordinaires à annoncer ; ceux qui n'ont point vu se récrient contre la possi-
« bilité : ceux qui ont vu jugent souvent de la facilité d'une découverte par
« celle qu'ils ont à en concevoir la démonstration. La difficulté est-elle vaincue,
« avec elle s'évanouit le mérite de l'inventeur ; au reste, j'aime mieux détruire
« toute idée de mérite, plutôt que de laisser subsister la plus légère apparence
« de mystère ou de charlatanisme.

« Ce principe aériforme, nous dit-il en parlant du gaz de l'éclairage, est dé-
« pouillé de ces vapeurs humides, si nuisibles et désagréables aux organes de
« la vue et de l'odorat, de ce noir de fumée qui ternit les appartements. Purifié
« jusqu'à la transparence parfaite, il voyage dans l'état d'air froid, et se laisse
« diriger par des tuyaux les plus petits comme les plus frêles ; des cheminées
« d'un pouce carré, ménagées dans l'épaisseur du plâtre des plafonds ou des
« murs, des tuyaux même de taffetas gommé, rempliraient parfaitement cet
« objet. La seule extrémité du tuyau, qui en livrant le gaz inflammable au con-
« tact de l'air atmosphérique, lui permet de s'enflammer et celui sur lequel la
« flamme repose, doit être de métal.

« Par une distribution aussi facile à établir, un seul poêle peut dispenser de
« toutes les cheminées d'une maison. Partout le gaz inflammable est prêt à ré-
« pandre immédiatement la chaleur et la lumière, les plus vives et les plus dou-
« ces, simultanément, ou séparément suivant vos désirs ; en un clin d'œil, vous
« pouvez faire passer la flamme d'une pièce dans une autre ; avantage aussi
« commode qu'économique, et que ne pourront jamais avoir nos poêles ordi-
« naires et nos cheminées. Point d'étincelles, point de charbons, point de suie
« qui puissent vous inquiéter, point de cendres, point de bois qui salissent l'in-
« térieur de vos appartements ou exigent des soins. Le jour, la nuit, vous pouvez
« avoir du feu dans votre chambre sans qu'aucun domestique soit obligé d'y
« entrer pour l'entretenir ou surveiller ses effets dangereux. Rien ici, pas même
« la plus petite portion d'air inflammable, ne peut échapper à la combustion ;
« tandis que, dans nos cheminées, des torrents s'y dérobent et même nous en-
« lèvent la plus grande partie de la chaleur produite. Quelle abondance d'ail-
« leurs de lumière ! Pour nous en convaincre, comparez un instant le volume de
« la flamme de votre foyer à celle de votre flambeau. La vue de la flamme ré-
« crée, celle des thermolampes a surtout ce mérite ; douce et pure, elle se laisse
« modeler et prend la figure de palmettes, de fleurs, de festons. Toute position
« lui est bonne : elle peut descendre d'un plafond sous la forme d'un calice de
« fleurs, et répandre au-dessus de nos têtes une lumière qui n'est masquée par
« aucun support, obscurcie par aucune mèche, ou ternie par la moindre nuance
« de noir de fumée. Sa couleur naturellement si blanche, pourrait aussi varier
« et devenir ou rouge, ou bleue, ou jaune : ainsi, cette variété de couleurs, que
« des jeux du hasard nous offrent dans nos foyers, peut être ici un effet constant
« de l'art et du calcul...

« Pourrait-on ne pas aimer le service d'une flamme si complaisante : Elle
« ira cuire vos mets, qui, ainsi que vos cuisiniers, ne seront point exposés
« aux vapeurs du charbon ; elle réchauffera ces mêmes mets sur vos tables,
« séchera votre linge, chauffera vos bains, vos lessives, votre four, avec les
« avantages économiques que vous pouvez désirer. Point de vapeurs humides
« ou noires, point de cendres, de braises qui salissent et s'opposent à la com-
« munication de la chaleur, point de perte inutile de calorique ; vous pouvez
« en fermant une ouverture qui n'est plus nécessaire pour introduire le bois
« dans votre four, comprimer et coercer des torrents de chaleur qui s'en échap-
« paient. »

« Tout le monde rend enfin hommage à l'illustre inventeur, et une commission, nommée au nom du ministre, déclare que « les résultats avantageux qu'ont donnés les expériences du citoyen Lebon ont comblé et même surpassé les espérances des amis des sciences et des arts. » Napoléon I[er] accorda bientôt à Philippe Lebon une concession dans la forêt de Rouvray, pour organiser l'industrie de la distillation du bois et de la fabrication du gaz de l'éclairage. Malheureusement Lebon fut obligé d'entreprendre trop de choses à la fois; il prépara le gaz, produisit de l'acide acétique et du goudron qu'il devait expédier au Havre pour le service de la marine. Malgré toutes ses peines et ses fatigues, il eut comme un rayon d'espérance ; il crut voir enfin se lever le jour de la fortune ; son usine fut visitée par de nombreux savants, et entre autres les princes russes Galitzin et Dolgorowski, qui proposèrent à l'inventeur, au nom de de leur gouvernement, de transporter ses appareils en Russsie, en le laissant maître d'établir les conditions. Philippe Lebon repousse ces offres brillantes, et, dans un bel élan de patriotisme, il répond que sa découverte appartient à sa patrie, et que nul autre pays ne doit bénéficier de ses travaux.

« Les espérances de Lebon ne furent pas de longue durée ; des ennemis et des concurrents lui causèrent mille ennuis, et les éléments eux-mêmes semblèrent se tourner contre lui. Pendant un ouragan, l'humble maison qu'il habitait fut dévastée : le feu quelque temps après dévora une partie de son usine. La fatalité, comme le génie antique, paraissait s'acharner après l'infortuné inventeur ; mais les malheurs et les revers ne pouvaient avoir prise sur cet esprit invincible, si bien secondé par une femme aussi ferme que méritante. Philippe Lebon toujours à l'œuvre allait peut-être triompher de tous les obstacles, et l'heure où la réalisation de ses projets d'éclairage en grand était proche, quand une mort aussi tragique que mystérieuse vint l'arracher à ses travaux.

« Le jour même du couronnement de l'empereur, le 2 décembre 1804, on trouva le corps de Philippe Lebon gisant, inerte, et sans vie, dans les Champs-Élysées ; treize coups de poignard y avaient ouvert de profondes blessures !

« Quelques mois auparavant, l'infortuné inventeur, plein feu et d'enthousiasme disait à ses concitoyens de Brachay : « Mes bon amis, d'ici peu je vous éclairerai, je vous chaufferai de Paris à Brachay. » Cela était possible en effet ; mais les bonnes gens haussaient les épaules et se disaient : « Il est fou. » Il était bien fou en effet, s'il est vrai que la folie et le génie se touchent de si près...

« Il vécut malheureux, il mourut victime du plus odieux attentat ; et son nom doit venir s'ajouter à la liste déjà longue des martyrs de la science ! Aujourd'hui son œuvre a grandi, et le germe qu'il a semé dans le champ des découvertes a prospéré : sa grande et sympathique figure est une de celles qu'on ne doit pas oublier. Il nous reste de lui des portraits qui nous retracent l'éclat de ses yeux brillants et méditatifs. Visage pâle et expressif, cheveux longs et plaqués sur le front, taille mince et élégante, courbée légèrement par le travail. Ame ardente et loyale, cœur confiant et généreux ; facile à tromper, car il ne voyait pas le mal ; prompt à aimer, car il ne regardait que le bien. Telle est l'image de Philippe Lebon. On peut dire de lui ce que Voltaire disait de son héros Zadig : « On l'admirait et cependant on l'aimait. » Qu'il nous soit permis de résumer sa vie par cette phrase d'un de ses admirateurs : « Il sut acquérir plus d'estime que de fortune. »

« Sa veuve, après sa mort, obtint une pension de 1200 francs, et elle voulut continuer l'œuvre de son mari ; malgré ses efforts et sa persévérance, elle dépensa en vain toute son énergie, qui se brisa contre de nouveaux obstacles, contre d'autres malheurs.

« Pendant que Philippe Lebon échouait en France, pendant que ses idées nouvelles ne trouvaient, au lieu d'encouragements et d'appuis, que des difficultés et des obstacles, un ingénieur anglais, William Murdoch, qui avait appris les résultats merveilleux obtenus par l'inventeur français, les mettait en pratique de l'autre côté de la Manche. On n'a pas manqué de dire que Murdoch était le véritable créateur de l'industrie nouvelle, et qu'il fut le premier à distiller la houille. N'oublions pas que Philippe Lebon mentionne avant lui la houille dans son brevet, mais qu'il ne songea pas à utiliser ce produit dans un pays où les forêts abondent, où les bois sont si répandus. Des questions de nationalité ont ainsi été engagées dans cette occurrence, et des écrivains n'ont pas manqué de se faire la guerre à grands coups d'arguments et de preuves. Détournons les regards de ces discussions inutiles, pour suivre la marche de l'histoire ; les grands hommes n'ont pas de patrie et les peuples profitent également de toutes les découvertes, qu'elles soient nées sous leur ciel ou ailleurs. William Murdoch est un grand ingénieur qui, lui aussi, a doté son pays de grandes découvertes ; il réussit le premier à produire en grand le gaz de l'éclairage de la houille ; la gloire qui doit lui revenir ne ternit en rien celle de Philippe Lebon.

« Du reste, l'origine des grandes découvertes a toujours été discutée avec passion, et on a prétendu que d'autres inventeurs avaient trouvé le gaz de l'éclairage bien avant Murdoch et Philippe Lebon. Le fait suivant, que nous avons trouvé dans les *Philosophical Transactions* de Londres, nous paraît de nature à être rapporté ; car il tiendrait à faire admettre que le gaz de la houille a été découvert dans la première moitié du dix-huitième siècle. « Le docteur Clayton,
« est-il dans ce journal (1739), ayant imaginé de distiller à feu nu, dans une
« cornue, une certaine quantité de charbon de terre, obtint d'abord du *phlegme*,
« puis une *substance noire huileuse*, et enfin un *gaz* (*spirit*) qu'il ne put parvenir
« à condenser, mais qui s'échappa, soit en séparant le lut, soit en brisant les
« vases. Un certain jour, l'expérimentateur s'étant approché avec une lumière,

« pour empêcher, au moyen d nouveau lut, la fuite du gaz, remarqua que « le produit prenait feu à l'approche du corps en ignition. Surpris de ce phéno« mène, il modifia son appareil, et obtint ainsi un gaz qui s'alluma et continua « à brûler, sans que toutefois il pût reconnaître ce qui alimentait la flamme... »

« Il est certain, d'après ce récit, que ce docteur Clayton entrevit le gaz de la houille ; mais il ne sut pas expliquer ses expériences, il n'en comprit nullement l'importance, et ne continua pas des essais qui seraient devenus fructueux s'il avait persévéré. Le véritable inventeur est celui qui sait *comprendre* ce qu'il a trouvé, et si l'on cherchait scrupuleusement l'origine des grandes découvertes, on verrait qu'il n'y a jamais rien eu de nouveau sous le soleil. Attribuer à une expérience fortuite et délaissée l'origine de la fabrication du gaz de la houille, c'est tomber dans l'erreur de ceux qui regardent Hiéron d'Alexandrie comme l'inventeur de la machine à vapeur, parce qu'il faisait agir un simple éolipyle avec le concours de la vapeur d'eau.

« En 1797, Murdoch éclaira sa propriété de Old-Gunnoch au moyen du gaz provenant de la distillation de la houille en vase clos, puis il disposa chez Watt un appareil grossier qui ne conduisit à aucun résultat sérieux. Une cornue de fonte était remplie de houille, et les vapeurs qui n'étaient soumises à aucune purification devaient directement servir à l'éclairage ; on ne s'étonnera pas en apprenant que ce système primitiif ne put répondre en aucune façon aux espérances de Murdoch.

« C'est seulement en 1805 que cet ingénieur parvint à installer définitivement l'éclairage au gaz dans l'usine de James Watt, puis, peu de temps après, dans une filature de lin de Manchester. Le nouveau système commençait à occuper sérieusement les esprits, et il allait appartenir à Samuel Clegg de le perfectionner singulièrement. Cet esprit ingénieux résolut de purifier le gaz, afin de le débarrasser des substances étrangères qui en altéraient la limpidité ; il le fit barbotter dans de l'eau de chaux, et lui enleva ainsi l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré qui le souillaient ; il plaça la chaux dans un appareil spécial, distinct du gazomètre, qu'il appela *dépurateur*. Malgré ces précautions, le gaz de la houille, encore insuffisamment purifié, ne valait pas celui que Philippe Lebon préparait dix ans auparavant : ces inconvénients étaient nombreux ; son odeur était fétide, il noircissait les pièces qu'il éclairait, et l'accueil qui lui fut réservé ne semblait pas favorable à son avenir.

« Pour faire passer la préparation de ce gaz de l'usine privée à la fabrication publique, pour lui ouvrir la porte de toutes les fabriques, le faire admettre par les gouvernements, le faire agréer de tous, il fallait un homme extraordinaire, doué d'une énergie peu commune ; c'est l'occasion qui crée les hommes, et c'est le gaz de Murdoch qui suscita Windsor. — Windsor est le spéculateur hardi par excellence, l'industriel audacieux, remuant, actif, qui ne doute de rien, que les résistances excitent au lieu d'abattre, que les objections animent.

« Windsor paraît armé de promesses extravagantes, d'affirmations téméraires ; mais sa conviction est si grande qu'il impose la conviction ; il faut que l'opinion publique cède à ses espérances et applaudisse à ses desseins. Windsor veut fonder une *Compagnie nationale pour le chauffage et l'éclairage ;* il lance

des actions de 100 francs, qui rapporteront, à ce qu'il affirme, 12000 francs d'un revenu annuel, qui, dix ans après, sera décuplé ! Le capital de 1.250.000 demandé par Windsor est immédiatement souscrit ; mais les actionnaires attendent encore leur fabuleux revenu : tous les fonds sont engloutis, absorbés par les premières expériences. Windsor ne perd pas sa ferme assurance ; il convoque ses actionnaires, leur expose sa situation et leur promet d'arriver à éclairer les principales rues de Londres ; par sa remuante activité, il conquiert chaque jour de nouveaux partisans ; quand il se présente devant la commission d'enquête de la Chambre des communes, on le voit répondre à toutes les objections. Il fait venir devant la Chambre des communes une délégation de vernisseurs qui employaient l'asphalte naturel. et qui affirment que le goudron ou l'asphalte du gaz est bien supérieur. Des teinturiers assurent que les eaux ammoniacales, provenant des épurateurs, sont préférables pour leurs usages à toutes les préparations analogues ; un chimiste annonce que l'ammoniaque, extrait de la houille, peut, comme le fumier, enrichir le sol, et que le coke, formant le résidu de la fabrication de Windsor, est le premier des combustibles.

« En 1810, Windsor en possession d'un privilège de Georges III, organise enfin la Compagnie du gaz au capital de 12 millions.

« Peu de temps après, Samuel Clegg reparait encore, il vient d'inventer le *barillet* qui condense le goudron dans la fabrication du gaz, et il établit des appareils d'éclairage dans un grand nombre d'usines. Il donne le gaz gratis à tous les marchands qui veulent l'accepter; mais on redoute les incendies et les explosions ; les tuyaux de gaz devaient s'échauffer et incendier les maisons ; le gaz était délétère et allait asphyxier tous les habitants de Londres ; les savants l'affirmaient, il fallait bien le croire. Hélas ! ils n'ont jamais manqué ces savants rébarbatifs, qui dénigrent à l'avance toute invention nouvelle, qui disent que le gaz de l'éclairage est d'un emploi impossible, que les locomotives sont une utopie et que le câble transatlantique ne fonctionnera pas plus de quinze jours.

« Samuel Clegg veut construire des gazomètres un peu puissants ; on lui dit que c'est folie. et on lui interdit de placer de foudroyants arsenaux aux portes d'une ville. Indigné, Samuel Clegg réunit une commission, qu'il fait venir devant un de ses gazomètres ; il se fait apporter un foret, et il perce la paroi métallique. Voilà le gaz qui s'en échappe ; il allume une torche et l'approche hardiment du jet rapide qui s'écoule à flots ! Plusieurs des savants présents se sauvent frappés de stupeur ; mais ils ne tardent pas à avoir honte de leur terreur ; Samuel Clegg, debout et impassible, est toujours auprès du gazomètre, qui ne fait nullement explosion, à l'étonnement général. C'est encore ce hardi pionnier de la science qui ordonne à des éclaireurs d'allumer les lampes à gaz qu'il a fait établir sur le pont de Westminster : les ouvriers s'y refusent ; ils redoutent des explosions dont ils seraient victimes. Samuel Clegg saisit une lumière, et, devant toute la foule, il allume lui-même ses réverbères.

« Avec de tels hommes et de tels faits, le succès ne pouvait plus être douteux, et, en 1823, il y avait à Londres plusieurs compagnies puissantes qui pro-

duisaient le gaz de l'éclairage, Windsor, à lui seul, avait déjà fait poser une longueur considérable de tuyaux sous les pavés de Londres.

« Cet homme vraiment extraordinaire avait accompli sa tâche en Angleterre ; né pour la lutte, il ne savait pas rester inactif, et, comme le conquérant qui n'a jamais assez de victoires, il songeait à recueillir ailleurs de nouveaux succès ; après avoir réussi dans son pays, il jette ses regards sur la France, et s'engage résolument à reprendre le combat contre l'ignorance, la routine et les préjugés. En 1815, Windsor vint à Paris, au milieu des troubles des Cent-Jours, au moment où le nom de l'empereur était encore sur toutes les bouches et tenait attentifs tous les esprits. Le 1er décembre 1815, il obtient le brevet d'importation qu'il avait demandé, et il songe aussitôt à mettre ses vues en pratique, à organiser un système régulier d'éclairage au gaz, espérant que l'expérience qu'il a déjà acquise lui permettra de triompher rapidement, et que la série des déboires à travers laquelle il a déjà passé lui fera supporter avec plus de calme les nouveaux obstacles qu'il doit attendre. Déception et illusion ! La résistance est encore plus vive à Paris qu'elle ne l'a été à Londres, les préjugés publics plus âcres et plus injustes. Il se forme contre Windsor toute une coalition formidable et terrible, armée d'arguments sans valeur, qui deviennent de redoutables empêchements. C'est à qui jettera la pierre au gaz hydrogène, c'est à qui maudira l'invention nouvelle; mille cris d'indignation s'élèvent de toutes parts contre l'audacieux étranger qui vient se jouer du public, contre ce fou qui veut éclairer Paris avec du charbon, contre ce spéculateur qui n'ambitionne que l'argent de la France. On disait que les houilles du continent étaient impropres à produire le gaz, on disait que cette invention maudite allait tuer l'agriculture en France en ruinant le commerce des plantes oléagineuses, on s'écriait que mille dangers menaceraient les habitants de notre métropole s'ils consentaient à faire usage d'un produit explosible et malsain. Clément Désormes, manufacturier des plus considérés, monte sur la brèche et lance l'imprécation contre Windsor; Charles Nodier lui-même se met de la partie, et accable l'ingénieur anglais sous les coups d'une perfide raillerie. Nous aurions voulu dissimuler cette odieuse croisade, honteuse pour notre pays, et taire les noms de ces ennemis hostiles et malveillants qui, faute de bon sens ou de raisonnement, ont cherché à étouffer dans son berceau la découverte la plus salutaire et la plus féconde. Charles Nodier surtout se montra écrasant par ses reparties amusantes et perfides, et son esprit si fin en fit un des plus redoutables adversaires du gaz hydrogène. — Aimable auteur des contes fantastiques, vous auriez mieux fait de rester avec les feux-follets et les gnomes que vous animiez avec tant de poésie, et vous auriez dû brûler ces phamphlets qui ont si longtemps arrêté une découverte utile. On accorde le titre de bienfaiteurs de l'humanité aux hommes qui rendent d'importants services à la société; que ne blâme-t-on sévèrement ceux-là qui cherchent à anéantir l'utopie d'aujourd'hui, qui, demain, sera l'invention féconde !

« Heureusement que les coups de flèches n'atteignaient pas l'invincible Windsor ; il savait à l'avance qu'il ne gagnerait pas la partie en s'adressant à l'esprit, il préféra attaquer les yeux. Il organisa, au passage des Panoramas, un

établissement éclairé au gaz, et le public intelligent vint admirer cette vive lumière, en dépit des Clément Désormes et des Charles Nodier. Fonder une Compagnie au capital de 1.200.000 francs, éclairer tout le passage des Panoramas et d'autres rues fut pour Windsor un jeu ; mais cet homme si audacieux manquait des qualités nécessaires pour diriger une exploitation industrielle, et, à Paris comme à Londres, il dépensa infructueusement le capital de ses actionnaires. L'année suivante, en 1817, un ingénieur français construisit une usine à gaz en miniature dans la rue des Fossés-du-Temple, l'entreprise échoua. Près de l'Hôtel de Ville, un intelligent limonadier fut plus heureux ; il distilla la houille dans sa cave, éclaira son établissement au gaz, et le *café du gaz hydrogène* fit fortune.

« En 1818, le préfet de la Seine, M. de Chabrol, établit de nouvelles cornues à gaz dans l'intérieur de l'hôpital Saint-Louis ; mais, à cette époque, Clément Désormes publia une brochure contre l'éclairage au gaz, et son opuscule eut une influence désastreuse sur l'extension de cette grande industrie.

« Priver, dit Clément Désormes. l'humanité de la découverte la moins im-
« portante en la repoussant injustement, serait une action bien coupable sans
« doute ; mais adopter tout ce qui se présente avec l'attrait de la nouveauté,
« recommander, exécuter tous les procédés nouveaux, sans une étude appro-
« fondie de leur utilité, ce ne serait pas discerner le bon du mauvais, ce serait
« courir le risque de mal faire et de diminuer la richesse au lieu de l'augmenter.
« Personne n'a peut-être porté plus loin que moi les espérances que l'humanité
« peut encore avoir, et personne n'a une plus haute idée des succès que l'avenir
« réserve aux hommes de génie : mais je sais aussi quels risques immenses leur
« offre la nature des choses, et je ne crois à l'utilité qu'après démonstration.
« Quels moyens avons-nous d'acquérir cette certitude ? L'expérience, les
« discussions qu'elle amène et les conséquences qu'on en peut tirer. »

Après ce préambule, l'auteur démontre avec une singulière assurance que le gaz de l'éclairage est une plaisanterie, et que jamais il ne pourra être usité en grand. En lisant son Mémoire, on est ébahi de tant d'aplomb, et, comme le héros de Corneille, on en « reste stupide ».

« Du reste, ce qui est grand triomphe, et ce qui est puissant sait vaincre ; il est de ces forces naissantes qui s'imposent d'elles-mêmes, et qui percent la routine et l'erreur. A côté des railleurs et des charlatans de la science, n'y a-t-il pas le public qui examine, le peuple qui apprécie, et qui fait justice des calculs des faux savants, ou des manœuvres de jaloux industriels ? L'éclairage au gaz, force nouvelle et bienfaisante, allait aussi s'imposer en dépit de ses ennemis et de ses calomniateurs.

« Le 1er janvier 1819, quatre lanternes à gaz éclairèrent la place du Carrousel, et jetèrent leurs brillants rayons de lumière sur une foule innombrable qui, enthousiaste et convaincue, applaudit à l'invention si longtemps étouffée. Le bon sens du peuple fit plus, en un jour, que les efforts si prolongés d'une poignée d'inventeurs et de persévérants chercheurs. A compter de cette heure mémorable, le gaz avait reçu la sanction publique, et des usines importantes se fondent à Paris. »

CHAPITRE III

L'ALCOOL ORDINAIRE, SES ÉTHERS ET SES DÉRIVÉS. — RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS.

LES ALCOOLS.

Jusqu'en 1835, on ne connaissait qu'un seul alcool, l'alcool vinique ; mais, à cette époque. Dumas et Péligot démontrèrent que l'*esprit de bois*, obtenu par la distillation du bois, est un véritable alcool ; un peu plus tard, en 1837, M. Cahours découvrit un troisième alcool dans les résidus de la fermentation vineuse, et lui donna le nom d'alcool amylique. Le nombre de ces composés s'est accru ensuite rapidement, et aujourd'hui on compte plus de cinquante alcools.

Les alcools sont des principes neutres composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de s'unir directement avec les acides et de les neutraliser en formant des éthers, avec élimination des éléments de l'eau.

Ainsi l'alcool, en agissant sur l'acide acétique, donne de l'éther acétique et de l'eau :

$$\underset{\text{alcool}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{éther acétique}}{C^4H^4(C^4H^4O^4)} + \underset{\text{eau}}{H^2O^2}$$

Inversement, les éthers peuvent reproduire l'acide et l'alcool qui leur ont donné naissance, en fixant les éléments de l'eau.

En général, les alcools peuvent s'unir avec tous les acides et former une série d'éthers correspondants.

La synthèse des alcools peut être réalisée à l'aide des hydrocarbures ; une fois formés, ces alcools servent à produire tous les autres principes : éthers, alcalis, aldéhydes, acides.

A chaque famille d'hydrocarbures correspond une famille d'alcools, qui, ainsi que cela a lieu pour les hydrocarbures, présente une physionomie particulière.

Les alcools, tels que nous venons de les définir, se partagent en plusieurs classes, d'après les produits auxquels ils donnent naissance sous l'influence des oxydants ; ces classes sont :

1° Les alcools proprement dits ou alcools primaires ;

2° Les alcools secondaires ;

3° Les alcools tertiaires.

Les alcools ordinaires donnent, en s'oxydant, un aldéhyde, puis un acide, qui contiennent autant d'équivalents de carbone que l'alcool qui les a produit. Ainsi l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, en perdant de l'hydrogène, forme l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, et, en échangeant les éléments de l'eau contre un volume égal d'oxygène il donne des acides ; ainsi :

$$\text{Alcool} = C^4H^6O^2 = (C^4H^4)\,H^2O^2$$
$$\text{Acide acétique} = C^4H^4O^4$$

Les alcools secondaires sont isomériques des alcools primaires, mais ils s'en distinguent parce qu'ils ne peuvent donner, par l'oxydation, les aldéhydes et les acides correspondants. Ainsi, Wurtz, en fixant les éléments de l'eau H^2O^2 sur l'amylène $C^{10}H^{10}$ a obtenu un alcool différent de l'alcool amylique de fermentation. Cet alcool par l'oxydation ne donne pas l'aldéhyde amylique, mais l'acétone isomérique de cet aldéhyde, et une oxydation plus complète le dédouble en deux acides correspondants, parce que l'oxygène se trouve réparti entre deux carbures différents et ne se fixe pas, comme dans le cas d'un alcool primaire, sur un seul et même carbure d'hydrogène ; ainsi :

$$\underset{\text{acétone}}{C^4H^4(C^2H^2)\,O^2} + O^8 = \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{a. formique.}}{C^2H^2O^4} + H^2O^2$$

L'acétone, en prenant de l'hydrogène, reproduit l'acide qui lui a donné naissance.

Les alcools tertiaires ne fournissent, sous l'influence des oxydants, ni aldéhyde, ni acétone, mais engendrent immédiatement des acides contenant un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de l'alcool.

La découverte de ces alcools est due à M. Boutlerow, qui les obtint par l'action du zinc-méthyle employé en excès sur les aldéhydes primaires chlorés ; on a ainsi une combinaison de chlorure de zinc et d'alcool tertiaire zincé, que l'eau décompose en chlorure de zinc, oxyde de zinc et alcool tertiaire.

Si l'on prend l'hydrure de propylène C^6H^8, et qu'on remplace 4, 8 ou 12 volumes d'hydrogène (H^2, $2H^2$, $3H^3$) par 4, 8 ou 12 volumes de vapeur d'eau (H^2O^2, $2H^2O^2$, $3H^2O^3$), on obtiendra trois alcools distincts :

Hydrure propylène	C^6H^8
Alcool propylique	$C^6H^6\,(H^2O^2)$
Propylglycol	$C^6H^4\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)$
Glycérine	$C^6H^2\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)\,(H^2O^2)$

Chacune des molécules d'eau ainsi introduites dans ce composé peut être, à son tour, remplacée par un égal volume d'acide, d'ammoniaque, ou d'oxygène, etc. Cette polyatomicité des alcools a été découverte par M. Berthelot, en 1854.

Les alcools proprement dits peuvent donc se subdiviser en :

1° Alcools monoatomiques ;

2° Alcools diatomiques ;

3° Alcools polyatomiques.

Les alcools monoatomiques sont engendrés par la substitution d'un molécule d'eau à un volume égal d'hydrogène dans un hydrocarbure; ainsi, prenons l'hydrure d'acétylène C^2H^2 (C^2H^4), et remplaçons H^2 par un volume égal de vapeur d'eau H^2O^2, nous aurons l'alcool ordinaire C^2H^2 (C^2H^2) H^2O^2, qui est le type des alcools monoatomiques.

Dans cette formule, nous pouvons remplacer H^2O^2 par un équivalent d'acide acétique $C^4H^4O^4$; nous aurons ainsi l'éther acétique C^2H^2 (C^2H^2) $C^4H^4O^4$.

Les alcools diatomiques, découverts par Wurtz, en 1856, sont engendrés par la substitution, dans un carbure d'hydrogène de deux molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène. Le glycol, C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) est le type de ces alcools; ils sont susceptibles de produire une fois et deux fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique. Dans ces alcools, une ou deux molécules d'eau peuvent être remplacées par un ou deux molécules d'acide monobasique. Ainsi, le glycol avec un équivalent d'acide acétique donnera le glycol monoacétique :

$$\underset{\text{glycol}}{C^4H^2 (H^2O^2)\, H^2O^2} + \underset{\text{a. acétique}}{C^4H^4O^4} = \underset{\text{eau}}{H^2O^2} + \underset{\text{glycol monoacétique}}{C^4H^2 (H^2O^2) (C^4H^4O^4)}$$

et avec deux équivalents d'acide acétique,on obtiendra le glycol diacétique :

$$C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) + 2C^4H^4O^4 = 2H^2O^2 + C^4H^2 (C^4H^4O^4) (C^4H^4O^4)$$

Les alcools triatomiques sont engendrés par la substitution, dans un carbure d'hydrogène, de trois molécules d'eau à un volume égal d'hydrogène. La glycérine C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2) est le type de ces alcools. Ils sont susceptibles d'éprouver trois fois chacune des réactions d'un alcool monoatomique. Ainsi que l'a montré M. Berthelot, on peut remplacer successivement, dans la glycérine, H^2O^2 par $C^4H^4O^4$, et on obtient les composés suivants :

Monoacétine C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) $(C^4H^4O^4)$.
Diacétine C^6H^2 (H^2O^2) $(C^4H^4O^4)$ $(C^4H^4O^4)$.
Triacétine C^6H^2 $(C^4H^4O^4)$ $(C^4H^4O^4)$ $(C^4H^4O^4)$.

Il existe encore des alcools tétratomiques, pentatomiques et hexatomiques.

Les alcools secondaires et tertiaires se partagent également en alcools monoatomiques, diatomiques et triatomiques.

Les phénols proviennent de la substitution, dans les carbures polyacétyléniques à H^2 d'un volume égal de vapeur d'eau H^2O^2. Ainsi la benzine $C^{12}H^4$ (H^2) donne le phénol $C^{12}H^4$ (H^2O^2).

Les phénols ne donnent par l'oxydation ni adéhydes normaux, ni acides, mais ils forment régulièrement des sels, des éthers et des alcalis. Ils se divisent, comme les alcools, en phénols monoatomiques, diatomiques, et triatomiques. On les range en famille d'après la proportion qui existe entre les équivalents de carbone et ceux de l'hydrogène.

L'ALCOOL ET SES DÉRIVÉS

Alcool ordinaire $C^4H^6O^2$

Les boissons fermentées sont connues depuis la plus haute antiquité; cependant c'est seulement au moyen-âge qu'on est arrivé à en retirer par la distillation l'esprit de vin ou alcool étendu d'eau. On attribue généralement cette découverte à Aboucasis et à Arnault de Villeneuve, mais elle paraît remonter plus loin. Les alchimistes donnaient le nom d'alcool à une substance réduite en particules excessivement tenues par des moyens mécaniques ou chimiques; aussi le nouveau produit était pour eux le vin dépouillé de sa partie grossière, *alcool vini.*

Raymond Lulle indiqua le moyen de concentrer l'alcool à l'aide du carbonate de potasse. Lowitz de St.-Pétersbourg et Richter parvinrent à le deshydrater complètement par l'action de la chaux vive.

Pendant tout le moyen-âge l'alcool fut uniquement consacré à l'usage médical. Il était alors considéré comme une véritable panacée; il avait la vertu de rajeunir les vieillards et de prolonger la vie; de là vint son nom d'*aqua vitæ* (eau-de-vie). Vers la fin du XVIe siècle, l'eau-de-vie commença à servir de boisson et se répandit bientôt dans presque tous les pays d'Europe.

La composition chimique de l'alcool resta inconnue presque jusqu'à la fin du XVIIIe siècle; elle ne pouvait, du reste, être déterminée qu'après la création de la chimie pneumatique.

Stahl pensait que l'alcool était composé d'une huile très atténuée et très légère, intimement unie, par l'intermédiaire d'un acide, à une quantité d'eau plus grande que celle qui entre comme principe dans la combinaison de l'huile.

Juncker, au contraire, n'admettait d'autre matière inflammable dans l'alcool que le phlogistique uni au principe aqueux par le moyen d'un acide. Cartheuser affirmait que l'alcool n'était formé que du principe phlogistique le plus pur, et non dans l'état huileux, immédiatement uni au seul principe aqueux.

« Cette diversité dans les opinions des plus habiles chimistes prouve, dit Macquer, que les vrais principes de l'esprit de vin ne sont pas encore parfaitement connus; ce qui vient, d'une part, de la difficulté de le décomposer sans intermède; et d'une autre part, de plusieurs phénomènes dont les uns semblent démontrer que ce n'est pas une véritable huile qui entre comme principe dans la composition de l'esprit de vin, mais le seul phlogistique, tandis que d'autres semblent indiquer la présence d'une vraie huile existante dans l'esprit de vin le plus pur.

« En effet, si l'on prend de l'esprit de vin le mieux rectifié, qu'on le mêle dans de l'eau, et qu'on le laisse s'évaporer très doucement et très lentement à l'air libre, on trouve toujours une certaine quantité d'huile à la surface de l'eau; et l'on a vu d'ailleurs qu'on retire toujours de l'huile bien caractérisée, lorsqu'on traite l'esprit de vin avec les acides.

« Mais d'un autre côté, si l'on fait attention aux propriétés essentielles et

fondamentales de l'esprit de vin, à sa miscibilité parfaite avec l'eau, à sa flamme, qui n'est accompagnée d'aucune fumée ni suie, à l'impossibilité qu'il y a de le réduire seul à l'état charbonneux, enfin à ce que, dans sa combustion, on n'en retire qu'une matière qui brûle et de l'eau pure, toutes propriétés qui ne conviennent à aucune huile proprement dite ; on ne peut guère s'empêcher de tomber d'accord que ce n'est pas de l'huile, mais le phlogistique pur qui est le principe inflammable de l'esprit de vin ; on est même d'autant mieux fondé à rejeter la présence de l'huile en qualité de partie essentielle et constituante de ce composé, qu'il est très probable que l'huile que l'esprit de vin le mieux rectifié laisse à la surface de l'eau, lui est étrangère et ne s'y trouve que parce que les moyens qu'on emploie pour purifier l'esprit de vin sont insuffisants pour le dépouiller exactement de toute matière huileuse ; et que l'huile bien caractérisée qu'on obtient dans les mélanges de l'esprit de vin avec les acides est visiblement une huile artificielle et produite dans l'opération même. »

Ce fut Lavoisier qui entreprit le premier, en 1781, une analyse rationnelle de l'alcool ; il fit brûler une certaine quantité d'alcool, dans une cloche de verre, placée sur le mercure, et remplie d'oxygène ; il calcula ensuite les parties constituantes de l'alcool d'après la quantité d'oxygène consumé et celle de l'acide carbonique formé par la combustion d'un poids donné d'alcool.

Voici les nombres trouvés par Lavoisier :

Composition d'une livre d'esprit de vin.

Charbon	4 onces	4 gros	37 1/2	grains
Gaz inflammable	1 —	2 —	5 1/2	—
Eau toute formée	10 —	1 —	29	—
Total :		1 livre.		

Lavoisier croyait donc que l'alcool était formé uniquement d'hydrogène et de carbone.

En 1807, de Saussure reprit les recherches de Lavoisier sur la composition de l'alcool en employant trois procédés différents. L'alcool qui servit à ses expériences avait une pesanteur spécifique de 0,792 à la température de 16° R. Il avait été rectifié par les méthodes de Lowitz et Richter.

Le premier procédé consistait à opérer la combustion de l'alcool à l'aide d'une lampe au sein d'un volume d'air dans lequel les proportions d'oxygène étaient déterminées ; c'est le procédé de Lavoisier. De Saussure trouva ainsi des nombres différant de ceux de Lavoisier.

Dans le second procédé, de Saussure opérait, dans l'eudiomètre de Volta et sur le mercure, la combustion d'un mélange de vapeur d'alcool et d'oxygène.

Enfin, le troisième procédé consistait à décomposer l'alcool en le faisant passer à travers un tube de porcelaine incandescent, et à reconnaître ensuite tous ses éléments dans les produits de cette décomposition. Les produits de cette opération étaient du gaz inflammable, de l'eau, de l'huile, du charbon, des cendres. Le gaz obtenu n'était pas uniforme dans sa composition ; les premières portions contenaient moins de carbone que les dernières. De Saussure analysa les diffé-

rentes parties qui se dégageaient et donna le terme moyen des produits. 100 pouces cubes de ce gaz pesaient 26,6 grains. Ils exigeaient pour leur combustion 124,07 d'oxygène qui furent employées à former 78 parties d'acide carbonique, et à brûler 92,14 parties d'hydrogène appartenant à ce gaz inflammable; mais en réunissant le poids du carbone indiqué par l'acide carbonique et celui de l'hydrogène qui a formé l'eau, il y avait un déficit pour compléter le poids du gaz inflammable analysé. De Saussure attribua ce déficit à une certaine proportion d'oxygène qui entrait dans la composition du gaz analysé et qui avait formé de l'eau en se combinant avec de l'hydrogène; il donna au gaz inflammable, résultant de la décomposition de l'alcool sous l'influence de la chaleur, le nom de gaz *hydrogène oxycarburé.*

En 1813, de Saussure compléta ses recherches et reprit de nouveau l'analyse de l'alcool. « J'ai fait distiller lentement, dit-il, au bain-marie dans un tube de porcelaine incliné, rouge de feu, 81 gr. 37 de liqueur alcoolique qui contenait, d'après sa pesanteur spécifique, 70 gr. 14 d'alcool de Richter (1), et 11,23 d'eau. Les produits de cette opération passaient dans un tube de verre étroit, long d'un mètre et demi, entouré de glace et faisant les fonctions de serpentin; celui-ci communiquait avec un très petit ballon destiné à retenir les produits liquides et à transmettre les gaz à la cuve pneumatique. La distillation a duré quatorze heures; elle a fourni :

« 1° Dans le tube de porcelaine, 0 gr. 05 de charbon;

« 2° En grande partie dans le serpentin, 0 gr. 41 d'un mélange de cristaux volatils, en lames minces, et d'huile essentielle, brune, liquide, douée d'une forte odeur de benzine et d'empyreume. Ce produit, quelle que soit sa composition, est trop petit pour jouer un rôle important dans cette analyse. Celle que j'ai faite de quelques huiles essentielles m'a montré qu'en se tenant seulement aux dixièmes, elles sont composées de 0,7 de carbone, 0,2 d'oxygène, et 0,1 d'hydrogène. Ces valeurs ont été appliquées au produit dont il s'agit ici;

« 3° J'ai recueilli dans le ballon et dans les autres parties de l'appareil, 17 gr. 24 d'eau sans couleur, légèrement imprégnée d'alcool; elle avait une pesanteur spécifique de 0,9942 à 10 degrés du thermomètre centigrade. Ce résultat indique un mélange de 16 gr., 59 d'eau avec 0 gr., 65 d'alcool de Richter. Cette quantité réduit à 69 gr., 49 les 70 gr., 14 d'alcool de Richter, qui ont été destinés à l'analyse. L'eau alcoolisée, dont je viens de parler, rougissait les couleurs bleues, on y reconnaissait le goût et l'odeur du vinaigre. Elle a formé de l'acétate de potasse avec cet alcali; mais le poids de l'acétate ne montait qu'à cinq centigrammes.

« Enfin cette même liqueur a été troublée d'une manière très peu marquée par le nitrate d'argent; elle a répandu des vapeurs à peine sensibles à l'approche de l'acide muriatique; mais cet acide n'y a pas produit une quantité pondérable d'ammoniaque. J'ai pu, en raison du peu de valeur de ces derniers résultats, ne considérer tout ce troisième produit, que comme un mélange d'eau et d'alcool, dans les proportions indiquées par la pesanteur spécifique;

« 4° Le gaz hydrogène oxycarburé, résultant de la décomposition de l'alcool.

(1) L'alcool de Richter contient, sur 100 parties, 86,2 d'alcool et 13,8 d'eau.

occupait à 11,25 degrés du thermomètre centigrade, à 0 m. 7207 du baromètre et à l'humidité extrême, 87,07 litres qui pesaient 60gr.,25, en prenant un terme moyen entre cinq produits. Il ne contenait pas une quantité notable d'acide carbonique, ou du moins la proportion de ce gaz n'excédait pas $^{1}/_{100}$, et je l'ai négligée.

« Le volume de gaz hydrogène oxicarburé réduit à la sécheresse extrême à 0 degré du thermomètre et à 0 m., 76 du baromètre, occupait 77,924 litres, et ne pesait plus que 59 gr.,069 par la soustraction de 1 gr.,181 d'eau hygrométrique, qui doit être ajoutée aux 16 gr., 59 d'eau obtenue dans le troisième produit. »

De Saussure analysa le gaz oxycarburé qu'il avait recueilli et trouva, qu'en moyenne, 100 parties en volume de ce gaz décomposé par sa détonation avec 300 parties d'oxygène consumèrent 121,95 parties d'oxygène en formant 81,15 parties d'acide carbonique. 100 parties en poids de ce gaz étaient donc formées de :

Carbone	57,574
Oxygène	28,466
Hydrogène	13,960
	100,000

« Ces produits contiennent 10,189 parties d'hydrogène en excès sur 33,237 parties d'eau réduite à ses éléments.

« Le gaz que je viens d'analyser a cette propriété remarquable, c'est que le volume du gaz oxygène qu'il consume pour sa combustion, est au volume du gaz acide carbonique qu'il produit en même temps, comme trois est à deux.

« Le poids de l'hydrogène en excès sur les éléments de l'eau, est au poids du carbone comme 1 : 5,65.

« Le gaz oléfiant (appelé aujourd'hui hydrogène percarboné ou percarburé), ne contient point d'oxygène ; mais il suit, relativement à l'hydrogène et au carbone, la même loi que le gaz hydrogène oxycarburé, lorsqu'on ne considère, dans ce dernier, que l'hydrogène en excès sur les éléments de l'eau. »

En résumé, les 81 gr., 37 d'alcool analysé par de Saussure fournissent :

Gaz oxycarburé sec	59 gr., 069
Eau	17,771
Huile	0,041
Charbon	0,005
Alcool de Richter	0,065
Perte	3,42

De Saussure conclut, de l'analyse du gaz oxycarburé, que l'alcool est représenté par la combinaison de l'eau et du gaz oléfiant réduits à leurs éléments.

Ces résultats furent ensuite confirmés par les travaux de Gay-Lussac, de Dumas et Boullay, etc.

La synthèse de l'alcool a été effectuée, en 1854, par M. Berthelot.

ÉTHERS DE L'ALCOOL ORDINAIRE

Éther sulfurique. — On attribue généralement, mais à tort, la découverte de l'éther à un allemand, Valérius Cordus, qui décrivit en 1537, dans sa *Pharmacopée chymique*, sous le nom d'*Oleum vitrioli dulce*, une liqueur qu'il préparait en distillant un mélange à poids égaux d'acide sulfurique et d'esprit de vin, après l'avoir fait digérer au feu de cendres pendant deux mois. Mais il est probable que le produit qu'il obtenait ainsi était plutôt ce qu'on appela depuis *huile douce de vin*, que le véritable éther sulfurique. En outre, Basile Valentin au XVe siècle, parle, dans différents passages de ses ouvrages, d'une essence « agréable et d'une bonne odeur » qu'il préparait en distillant de l'huile de vitriol avec de l'alcool. En admettant que le liquide obtenu par Valérius Cordus fut bien de l'éther, on ne peut lui attribuer l'honneur de cette découverte, puisque Basile Valentin, près d'un siècle auparavant, l'avait déjà préparé de la même manière.

Pendant près de deux siècles, la réaction de l acide sulfurique sur l'alcool fut l'objet des recherches de bien des savants, parmi lesquels on peut citer Boyle, Thomas Weillis, Newton, Frédéric Hofmann, Stahl, Henckel, Pott, etc.

En 1730, un chimiste allemand, nommé Frobenius, publia, dans les *Transactions philosophiques* (1), un mémoire dans lequel se trouvent exposées les propriétés les plus remarquables du liquide provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. C'est lui qui lui donna le nom d'*éther*, à cause de son extrême fluidité. On attribua alors à Frobenius la découverte de ce composé, qui prit le nom de *liqueur de Frobenius*. Mais Newton avait déjà préparé l'éther, Boyle avait décrit sa préparation et quelques-unes de ses principales propriétés, bien d'autres chimistes encore connaissaient ce liquide avant Frobenius, et en faisaient moins de mystère. La description trompeuse de l'éther donnée par Frobenius était faite plutôt pour déguiser que pour dévoiler la connaissance de ce composé « *Paratur ex sale volatili urinoso plantarum phlogisto, aceto valde subtili per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et mixtis.* »

Frobenius envoya une certaine quantité de son liquide à Geoffroy aîné; presqu'en même temps, Grosse en reçut d'un chimiste anglais, Godfrey Hanckvitz, qui était le préparateur de Boyle; ce qui prouve bien que l'éther était connu à cette époque en Angleterre.

L'attention des chimistes français se porta sur ce liquide; Geoffroy, Duhamel, un duc d'Orléans retiré à l'abbaye Ste-Geneviève, les deux Rouelle, Bayen, Hellot, Grosse s'en occupèrent plus particulièrement. A l'étranger, des recherches furent entreprises par Schéele, Gœttling, Klaproth, etc. Ce fut Grosse qui approfondit le sujet avec le plus de sagacité. Sachant que, pendant la distillation du mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se dégageait des substances différentes, il voulut s'assurer d'abord de la nature de ces substances.

(1) « Ce mémoire, dit Thomson, n'est guère autre chose qu'une rapsodie dans le style des alchimistes. Il se termine par une note de M. Godfroy, préparateur de Boyle, faisant mention d'expériences faites autrefois sur ce liquide par Boyle et par Newton. »

« Pour cela, dit-il, je m'avisais de piquer avec une épingle la vessie qui joint le récipient au bec de la cornue, afin de discerner par l'odorat les différentes liqueurs à mesure qu'elles se succéderaient. La première ne sentait presque que l'esprit de vin, approchant cependant un peu de l'eau de Rabel (mélange d'alcool et d'acide sulfurique) ; la deuxième passe en vapeurs blanches, et sent beaucoup l'éther, ce qui me fit juger que c'était la seule qui le contint, et que les autres ne servaient qu'à l'absorber ; la troisième avait une odeur de soufre des plus pénétrantes. » Ces faits, qui dénotent pour l'époque un observateur habile, le conduisirent à préparer l'éther de la manière suivante : « Je distillai trois parties d'huile de vitriol sur une partie d'esprit de vin très rectifié, jusqu'à ce que j'aperçus à la voûte de la cornue les vapeurs blanches dont j'ai parlé ; alors je cessai le feu. On a par ce moyen la liqueur qui contient l'éther, seulement un peu mêlé d'esprit de vin qui passe d'abord, et puis d'un peu d'esprit sulfureux qui vient ensuite, malgré la cessation du feu. Lorsqu'on veut avoir l'éther seul, il faut employer l'eau commune pour le séparer ; et si on ne trouve pas cet éther assez sec (assez privé d'eau), on peut le rectifier par une lente distillation, et alors l'éther monte avant l'esprit de vin, qui cependant passait toujours le premier dans la première opération. »

Le duc d'Orléans, cité plus haut, mais dont le nom n'est point parvenu jusqu'à nous, aidé de Bayen et de Rouelle, semble avoir fabriqué le premier une quantité d'éther un peu considérable (une pinte à la fois).

Lorsqu'on eut retrouvé le mode de préparation de l'éther, les chimistes s'appliquèrent à le perfectionner et à purifier le produit obtenu.

Cadet et surtout Baumé rendirent la marche plus méthodique ; Hellot et Pott, puis Grosse, conseillèrent de rectifier sur du carbonate de potasse, Dizé sur du bioxyde de manganèse, Fourcroy sur de la magnésie, Tickmeyer sur de la chaux ; Juncker, Henry et Vallée, avant la rectification et pour détruire l'huile douce du vin, agitaient le produit avec une solution de potasse, Proust et Woulf faisaient usage d'un lait de chaux. Mais l'éther obtenu par tous ces procédés renfermait encore de l'eau et de l'alcool ; Lowitz conseilla de le mettre en digestion avec du chlorure de calcium fondu.

Cadet avait déjà remarqué, qu'après avoir distillé, on pouvait verser dans la cornue sur le résidu une nouvelle dose d'alcool et obtenir une nouvelle dose d'éther. Boullay imagina ensuite d'ajouter continuellement au mélange, une fois la réaction établie, de nouvelles quantités d'alcool à mesure que l'éther prend naissance. Ce dernier procédé, à part quelques modifications dans les proportions de l'alcool et de l'acide employés, est encore celui qui est en usage aujourd'hui.

Théorie de la formation de l'éther. — Macquer considérait l'éther comme de l'alcool privé de son *eau principe*. « L'acide vitriolique concentré, dit-il, qu'on mêle et qu'on distille avec de l'esprit de vin, a comme on le sait la plus grande activité pour se saisir de l'eau partout où il la trouve ; il commence par s'emparer de toute l'eau que l'esprit de vin peut contenir par surabondance. Son action néanmoins se bornerait là, et il ne toucherait pas à l'eau principe de l'esprit de vin, si on ne soumettait le mélange à la distillation ; car il parait cons-

taté qu'on ne peut point retirer d'éther de ce mélange, sans le secours de la distillation. Mais lorsqu'on vient à le distiller, l'acide vitriolique acquiert un degré de chaleur et de concentration qui ne font qu'augmenter la tendance qu'il a à se combiner avec l'eau : il devient donc capable de s'emparer même de l'eau principe de l'esprit de vin ; mais comme cela se fait par degrés, à mesure que la distillation avance, ce qui monte de l'esprit de vin pendant toute cette distillation, doit porter une empreinte graduée des altérations successives, et de plus en plus fortes, que l'esprit de vin éprouve par l'action de l'acide vitriolique.

« C'est aussi ce qui arrive très exactement, et d'une manière marquée ; la première liqueur qui monte dans cette distillation, est une portion d'esprit de vin, à la vérité très pénétrant, très volatil et très déflegmé, mais qui cependant n'a rien perdu de son eau principe, et qui a toutes les propriétés essentielles de l'esprit de vin.

« La liqueur qui monte ensuite est de l'esprit de vin auquel l'acide vitriolique a déjà enlevé une partie de son eau principe : c'est par conséquent un esprit de vin altéré dans son essence, et qui se rapproche de la nature huileuse, à proportion de la quantité du principe aqueux qu'il a perdu. C'est l'éther qui diffère de l'esprit de vin, en ce qu'il n'est plus miscible avec l'eau en toutes proportions, et que sa flamme, plus blanche et plus brillante, est accompagnée de fumée fuligineuse. »

Schéele regardait l'éther comme de l'alcool *déplogistiqué* ; Pelletier, comme de l'alcool oxygéné aux dépens de l'acide sulfurique ; aussi ce dernier chimiste conseillait-il d'ajouter une petite quantité de bioxyde de manganèse afin de faciliter l'opération : l'oxygène ainsi formé se combinait à l'hydrogène de l'alcool, ce qui expliquait la formation de l'eau.

Fourcroy et Vauquelin, en 1797, attribuèrent la formation de l'éther à une déshydratation partielle de l'alcool. L'expérience prouve, disent ces deux chimistes dans leur *mémoire sur la formation de l'éther*, que :

« 1° Il se forme spontanément et sans le secours de la chaleur, par la combinaison de deux parties d'acide sulfurique concentré et de une partie d'alcool, une petite quantité d'éther ;

2° Dès qu'il se forme de l'éther, il se produit en même temps de l'eau, et tant que la première de ces compositions a lieu, l'acide sulfurique ne subit aucune altération dans sa nature intime ;

3° Aussitôt que l'acide sulfureux paraît, il ne se forme plus d'éther, ou au moins très peu ; mais alors il passe de l'huile douce de vin, de l'eau et de l'acide acéteux ;

4° L'huile douce de vin ayant cessé de passer, on obtient plus que de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, enfin du soufre, si l'on distille jusqu'à siccité.

« L'opération de l'éther est donc naturellement divisée en trois époques ; la première dans laquelle une petite quantité d'éther et d'eau sont formées sans le secours de la chaleur ; la seconde, par laquelle toute la somme d'éther, qui peut être obtenue, se dégage sans être accompagnée d'acide sulfureux ; enfin la troisième, où l'huile douce de vin, l'acide acéteux, l'acide sulfureux et l'acide car-

bonique prennent naissance. Ces trois époques n'ont de commun entre elles qu'une formation continuelle d'eau qui a lieu sans interruption dans toute la continuité de l'opération....

« L'éther qui se forme sans le concours du calorique, et le carbone qui se sépare sans que l'acide sulfurique soit décomposé, prouvent que cet acide agit sur l'alcool d'une toute autre manière que celle qu'on a supposée jusqu'ici. On ne peut pas dire en effet qu'il soit altéré par le carbone, puisque l'expérience journalière prouve qu'il n'y a pas d'attraction sensible à froid entre ces deux corps; ce ne peut être non plus par l'hydrogène, car alors il se formerait de l'acide sulfureux, et l'on sait qu'il ne s'en manifeste aucune trace à cette première époque. Il faut donc avoir recours à une action d'un autre ordre, cette action est dans l'affinité puissante que l'acide sulfurique exerce sur l'eau; c'est elle qui détermine l'union des principes qui existent dans l'alcool, et avec lesquels l'acide concentré est en contact; mais cette action est très bornée si l'acide est en petite quantité, car il s'établit bientôt une équation d'affinité dont l'effet est de maintenir le mélange dans le repos.

« Dès qu'il est prouvé qu'il se forme de l'éther à froid dans le mélange de quantités quelconques d'alcool et d'acide sulfurique, il est évident que l'on changerait complètement une masse d'alcool en éther et en acide végétal, en rendant la quantité d'acide sulfurique assez abondante. Il est également évident que l'acide sulfurique n'éprouverait par là d'autre changement que celui d'être étendu d'une certaine quantité d'eau.

« Il ne faut cependant pas croire, d'après ces données, que l'éther soit de l'alcool, moins de l'oxygène et de l'hydrogène ; ses propriétés seules le démentiraient, car il se sépare en même temps une quantité de carbone proportionnellement plus grande que celle de l'hydrogène ; on conçoit en effet que l'oxygène qui se combine ici à l'hydrogène pour former l'eau ne saturait pas seulement cet hydrogène dans l'alcool, mais qu'il y saturait en même temps le carbone. Ainsi, au lieu de regarder l'éther comme de l'alcool moins de l'hydrogène et de l'oxygène, on doit, en tenant compte du carbone précipité et de la petite quantité d'hydrogène contenu dans l'eau formée, le regarder comme de l'alcool, plus de l'hydrogène et de l'oxygène....

« Voilà ce qui arrive à une combinaison d'alcool et d'acide sulfurique, faite spontanément sans chaleur étrangère : Voyons maintenant comment cette combinaison se comporte lorsqu'on y ajoute du calorique. Les phénomènes sont alors très différents, quoique quelques-uns des résultats soient les mêmes.

« Observons d'abord qu'une combinaison d'acide sulfurique et d'alcool à parties égales ne bout qu'à 78° de température, tandis que l'alcool seul bout à 64° ; or, si l'ébullition n'a lieu qu'à ce terme, il est clair que l'alcool est retenu par l'affinité de l'acide sulfurique qui l'arrête et le fixe. Rappelons aussi que les corps organiques ou leurs produits immédiats, exposés à une chaleur vive et brusque, sans qu'ils puissent échapper assez promptement à son action, éprouvent une décomposition partielle ou totale, suivant le degré de température. C'est cette dernière opération qu'éprouve l'alcool, lorsqu'on le fait passer à travers un tuyau de porcelaine rougi au feu. Il se convertit par cette subite décomposi-

tion en eau, en acide carbonique et en carbone ; ainsi donc si l'alcool n'est pas décomposé lorsqu'on l'expose seul à la chaleur dans un appareil distillatoire ordinaire, c'est que la température à laquelle il s'élève en vapeur n'est pas capable d'opérer la séparation de ses principes ; mais lorsqu'il est fixé par l'acide sulfurique, ou tout autre corps, la haute température qu'il éprouve sans pouvoir se dégager de sa combinaison, est suffisante pour opérer en lui un commencement de décomposition, dans laquelle il se forme de l'éther et de l'eau, et il se dépose du carbone. Il n'arrive donc autre chose à l'alcool, dans cette circonstance, que ce qui a lieu dans la distillation de toute autre matière végétale, dans laquelle il se forme de l'eau, de l'huile, de l'acide et du charbon.

« On conçoit, d'après ce qui vient d'être dit, que la nature des produits de la décomposition de l'alcool doit varier suivant les différents degrés de chaleur; et cela explique pourquoi à une certaine époque il ne se forme plus d'éther, mais de l'huile douce de vin et de l'acide acéteux. En effet, lorsque la plus grande quantité de l'alcool a été changée en éther, le mélange devient plus dense, la chaleur qu'il acquiert avant de bouillir est plus considérable ; l'affinité de l'acide pour l'alcool étant augmentée, les principes de cet acide se séparent, en sorte que d'une part son oxygène se porte sur l'hydrogène, et forme beaucoup d'eau qui se volatilise peu à peu, tandis que de l'autre l'éther retenant une plus grande quantité de carbone, avec lequel il peut se volatiliser à cette température, donne naissance à l'huile douce de vin. Cette dernière doit donc être considérée comme un éther plus chargé de carbone.... »

Cette théorie, bien des fois combattue, a régné pour ainsi dire jusqu'aux travaux de Williamson.

Dabit (an VIII et an IX) reconnut que la précipitation du carbone, loin d'être une condition nécessaire de la formation de l'éther, comme le croyaient Fourcroy et Vauquelin, n'est qu'une réaction secondaire ; et, en outre, qu'une quantité donnée d'acide sulfurique peut éthériser un poids d'alcool plus considérable qu'on ne l'avait cru jusqu'alors. Il découvrit de plus l'acide sulfovinique, qu'il considérait comme un composé intermédiaire entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, combiné à une huile qu'il laissait dégager par la chaleur.

Boullay, en 1815, confirma cette observation de Dabit, qu'une quantité donnée d'acide sulfurique pouvait éthérifier une quantité considérable d'alcool. Il considère la formation de l'huile douce du vin, celle de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, du gaz oléfiant, du carbone précipité comme des réactions secondaires étrangères à l'éthérification proprement dite. Suivant lui, la formation de l'éther s'opère sans que l'alcool subisse d'autre changement que la perte d'une partie de son oxygène et de son hydrogène, lesquels servent à former de l'eau sous l'influence déshydratantes de l'acide sulfurique. En effet, disait-il, cette théorie doit être la vraie, puisque l'acide phosphorique et l'acide arsénique, substances également très avides d'eau, donnent par leur action sur l'alcool un éther identique à celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique. Pour lui, l'éther n'était que de l'alcool moins de l'eau.

La théorie de Vauquelin et Fourcroy fut encore confirmée par les expériences de de Saussure (1814) et de Gay-Lussac (1815).

De Saussure, d'après ses analyses, considérait l'alcool comme formé par du gaz oléfiant uni avec une quantité d'eau égale environ à la moitié du poids de ce gaz, et l'éther comme constitué par du gaz oléfiant uni seulement avec le quart de son poids d'eau. « Puisque le gaz oléfiant ne contient pas d'eau, disait de Saussure, on voit quelle est l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool pour former, soit l'éther, soit le gaz oléfiant : elle se borne dans l'un et l'autre cas, à soustraire de l'eau essentielle à l'alcool. Lorsqu'on mêle cette dernière liqueur avec environ son poids d'acide sulfurique, on emploie la quantité d'acide suffisante pour soustraire seulement une partie de l'eau essentielle à l'alcool, et on obtient l'éther. Lorsqu'on mêle à l'alcool quatre fois son poids d'acide sulfurique, l'on ajoute la dose d'acide requise pour enlever toute l'eau essentielle à l'alcool, et au lieu d'éther, on obtient le gaz oléfiant ».

L'année suivante, Gay-Lussac confirma les idées de de Saussure, en y apportant toutefois une légère modification qui consistait à doubler la formule de l'éther. Dans une lettre adressée à Clément, il s'exprime ainsi : « La composition de l'éther sulfurique peut, d'après de Saussure, être représentée par le gaz oléfiant et l'eau, dans les proportions en poids suivantes :

Gaz oléfiant	100,0
Eau	25,0

En réduisant ces deux poids en volume, l'éther sulfurique serait composé de :

Gaz oléfiant	102,49
Vapeur d'eau	40,00

« La densité de la vapeur de l'éther étant, d'après mes expériences, de 2,586, il s'agit de voir si les résultats de M. de Saussure sont d'accord avec cette densité. En les combinant de diverses manières, on n'obtient pas la densité de la vapeur éthérée, et de plus, ils ne sont pas dans des rapports simples ; mais si on suppose que l'éther sulfurique est composé de :

2 volumes de gaz oléfiant ;
1 volume de vapeur d'eau,

et que la condensation soit des deux tiers, on trouvera 2,5810 pour la densité de la vapeur de l'éther, au lieu de 2,586 que donne l'expérience. L'accord de ces deux nombres prouve la supposition que je viens de faire, et au lieu du résultat de M. de Saussure, j'admettrai que la vapeur de l'éther sulfurique est composée de deux volumes de gaz oléfiant et de un volume de vapeur d'eau condensés en un seul, ou en poids de :

Gaz oléfiant	100,00
Eau	31,95

« En comparant cette analyse à celle de l'alcool :

1 volume de gaz oléfiant ;
1 volume de vapeur d'eau,

ou en doublant :

2 volumes de gaz oléfiant :
2 volumes de vapeur d'eau.

on voit que pour convertir l'alcool en éther, il faut seulement lui enlever la moitié de l'eau qu'il renferme ».

Dabit, en l'an VIII, comme nous l'avons dit précédemment, avança que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ne se bornait pas, comme le croyaient Fourcroy et Vauquelin, à déterminer la formation de l'eau, en raison de sa grande affinité pour ce liquide, mais que l'acide sulfurique était réellement décomposé, qu'il cédait une portion d'oxygène à l'alcool, sans cependant passer à l'état d'acide sulfureux, et qu'il formait un nouvel acide intermédiaire entre l'acide sulfurique et l'acide sulfureux.

Fourcroy et Vauquelin cherchèrent alors à refuter la théorie de Dabit sur la formation de l'éther, et remarquèrent avec raison que cette théorie, fût-elle la véritable, était incomplètement démontrée. Dabit n'avait, en effet, donné aucune preuve de l'existence de cet acide. Deux armées plus tard, dans une suite à son premier mémoire, dans laquelle il convient que l'objection que lui avaient faite Fourcroy et Vauquelin était fondée, il y répond par une serie d'expériences pour prouver la formation d'un acide particulier pendant la conversion de l'alcool en éther au moyen de l'acide sulfurique. « Ayant saturé, dit-il, avec du carbonate de chaux le résidu d'éther étendu d'eau, j'ai filtré et mis à évaporer ; j'ai obtenu un sel jaunâtre non cristallisé. Ayant dissous ce sel dans une quantité suffisante d'eau pour le purifier et en séparer le sulfate de chaux qui pouvait s'y trouver, j'ai filtré et mis de nouveau à évaporer ; j'ai obtenu un sel cristallisé *en partie* en parallélippèdes, ayant un peu de saveur, se dissolvant dans environ 100 parties d'eau froide : l'eau chaude en dissout un peu plus ; exposé à l'air, il n'a éprouvé aucune altération.

« ..... Le sel qui se déposait sur les parois de la capsule pendant le cours de l'évaporation, dès qu'il était sec et qu'il avait acquis un certain degré de chaleur, se charbonnait et devenait acide. Quand on rapproche trop la dissolution elle-même, elle présente des phénomènes semblables. D'où pouvaient provenir et le carbone qui se déposait et cet acide, que j'ai reconnu pour de l'acide sulfufurique ? L'huile douce du vin qui se trouve dans la dissolution me paraissait seule devoir en être la cause, et l'expérience suivante m'a prouvé que j'avais rencontré juste. Quelques grains de ce sel cristallisé, triturés avec quelques gouttes d'huile douce du vin, délayés dans un peu d'eau et mis à évaporer, m'ont donné les mêmes résultats.

« Je conçois que le nouvel acide qui constitue le sel dont je viens de parler décompose, à ce degré de chaleur, l'huile douce du vin, en lui enlevant l'oxygène pour passer à l'état d'acide sulfurique, et le carbone de la portion d'huile douce du vin décomposée se dépose. Comme alors il n'y a plus assez de chaux pour saturer complètement tout l'acide, une partie reste à nu.

« De l'acide sulfurique versé dans une dissolution du nouveau sel y a occasionné un précipité. L'acide qui se forme pendant le cours de son évaporation

produit le même effet. Voilà qu'il est bien prouvé que l'acide de ce sel n'est point de l'acide sulfurique, puisqu'il est dégagé de sa base par ce dernier acide ; mais est-ce un autre acide, ou n'est-ce qu'une modification, comme je l'ai avancée ? C'est ce qu'il s'agissait de vérifier. Pour y parvenir j'ai mêlé ce sel réduit en poudre avec la moitié de son poids de charbon pulvérisé ; et l'ayant calciné, j'ai obtenu du sulfate de chaux.

« Si la première expérience a démontré que cet acide n'est pas de l'acide sulfurique, celle-ci prouve au moins que c'en est une modification. Il ne reste plus maintenant qu'à prouver que la différence de cet acide avec l'acide sulfurique vient de ce qu'il contient moins d'oxygène.

« Or ayant fait passer un courant de gaz oxygène dans une dissolution du nouveau sel, et ayant laissé ces deux corps en contact pendant quelque temps, il s'est formé un précipité que j'ai reconnu pour du sulfate de chaux. Dans une autre expérience, ayant fait bouillir une dissolution du sel avec de l'acide nitrique, il s'est dégagé du gaz nitreux, et il s'est déposé un sel en cristaux parallélipipèdes que j'ai reconnu pour du sulfate de chaux. Ainsi, il me paraît bien prouvé par ces deux expériences que le nouvel acide ne diffère de l'acide sulfurique que parce qu'il contient moins d'oxygène que ce dernier.

« Du résidu d'éther traité avec du carbonate de baryte, de la même manière qu'il l'avait été avec le carbonate de chaux, m'a présenté les mêmes phénomènes : seulement le sel qui se dépose lorsqu'on chauffe une dissolution dans laquelle on a ajouté de l'acide nitrique, ne s'est point cristallisé, et le dépôt a eu lieu dès que la liqueur a commencé à bouillir.

« Le sel que j'ai obtenu avec la baryte était cristallisé irrégulièrement ; il avait un goût âcre et un peu styptique, se dissolvant dans à peu près 15 fois son poids d'eau froide ; l'eau chaude en dissout environ un huitième.

« En faisant bouillir le sel de chaux avec du carbonate de potasse, j'ai obtenu un sel amer d'une cristallisation micacée, qui demande six parties d'eau froide pour être tenu en dissolution.

« Le sel à base de soude, préparé de la même manière que le précédent, cristallise en parallélipipèdes dont deux côtés sont plus étroits ; il se dissout dans le double de son poids d'eau froide.

« Avec le carbonate d'ammoniaque on obtient un sel très soluble qui cristallise partie en cubes et partie en octaèdres.

« De cette suite d'expériences, il résulte bien clairement : 1° que l'acide sulfurique peut perdre une portion de son oxygène sans pour cela passer à l'état d'acide sulfureux ; 2° qu'une portion de l'acide sulfurique qui est employé à la préparation de l'éther est réduite en cet état ».

Ces expériences de Dabit, quoique laissant à désirer, sont pourtant fort remarquables, et cependant elles restèrent fort longtemps ignorées.

Sertuerner, en 1818, Vogel, en 1819, Gay-Lussac, en 1820, répétèrent et complétèrent les expériences de Dabit. Les travaux de ces trois chimistes mirent hors de doute l'existence d'un acide nouveau précédant la formation de l'éther et ressemblant à de l'acide hyposulfurique combiné à une huile essentielle. « La théorie de l'éthérification, telle qu'elle a été donnée par MM. Fourcroy et Vauque-

lin, conclut Gay-Lussac, ne peut plus être admise aujourd'hui. L'acide sulfurique cède réellement de l'oxygène à l'alcool, et le résultat de l'éthérification parait être de l'éther, de l'acide hyposulfurique, et une matière végétale d'une nature huileuse qui a la plus grande analogie avec l'huile douce du vin. Il se forme en effet une quantité considérable d'acide hyposulfurique relativement à l'éther produit, et l'huile douce du vin ne se manifeste qu'en même temps que l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il est très probable que ces deux corps sont le résultat de la décomposition de l'acide sulfovineux. L'alcool, pour se changer en éther, a seulement besoin d'abandonner de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions où ces deux corps entrent dans l'eau ; mais puisque l'acide sulfurique lui cède réellement de l'oxygène, il devrait se déposer du carbone, et c'est dans l'huile douce du vin qu'on le retrouve ».

En 1837, Dumas et Boullay reprirent cette étude. « Les transformations si variées, disent-ils dans leur *Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique*, que l'alcool éprouve par l'action de l'acide sulfurique concentré à diverses doses, offrent un des sujets les plus curieux de la chimie organique. Quatre composés particuliers, l'éther sulfurique, l'hydrogène bicarboné, l'huile douce du vin, l'acide sulfo-vinique, résultent de la réaction de ces deux corps suivant les circonstances, et chacun d'eux présente des propriétés si remarquables, que nous avons cru nécessaire de soumettre à une analyse attentive les phénomènes qui accompagnent leur production.

« Il y a peu d'années encore, que la théorie si simple et si satisfaisante de MM. Fourcroy et Vauquelin sur la formation de l'éther sulfurique semblait établie sur les bases les plus solides. D'après ces célèbres chimistes, l'acide sulfurique mis en contact avec de l'alcool lui enlèverait une portion d'eau pour le transformer en éther. Vers la fin de l'opération l'alcool étant devenu moins abondant et la température plus élevée, il s'établissait une nouvelle réaction qui donnait naissance à l'acide sulfureux et à l'huile douce de vin.

« Cette théorie à la fois simple et complète, fut bientôt généralement admise.

« Elle reçut une confirmation précieuse des expériences si remarquables de M. Théodore de Saussure. Cet habile observateur ayant démontré que l'alcool ainsi que l'éther sulfurique étaient formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions nécessaires pour constituer de l'eau et de l'hydrogène bicarboné ; ayant prouvé, en outre, que l'éther sulfurique contient moins d'eau que l'alcool, il ne pouvait rester aucun doute sur la certitude de la théorie proposée par MM. Fourcroy et Vauquelin.

« Plus tard, M. Gay-Lussac, ayant pris la densité de la vapeur d'alcool et d'éther, en tira des conséquences semblables, quoique ses propres résultats introduisissent une correction importante dans l'analyse de l'éther. Ramenant la composition de ces deux corps à des volumes d'eau et d'hydrogène bicarboné en rapport simple entre eux, il fit voir que l'alcool devait être formé de volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène bicarboné, tandis que l'éther sulfurique devait renfermer deux volumes d'hydrogène bicarboné pour un volume de vapeur d'eau.

« Jusque-là tout semblait se réunir pour mettre la théorie de MM. Fourcroy et Vauquelin à l'abri de toute atteinte. Cependant M. Dabit avait fait des remarques singulières relativement à la formation d'un acide particulier pendant l'éthérification. Ces remarques, confirmées par des recherches postérieures de M. Serturner, de M. Vogel, et de M. Gay-Lussac, ont fait connaître l'existence d'un acide nouveau semblable à l'acide hypo-sulfurique, dont il diffère néanmoins par son état permanent de combinaison avec une huile éthérée. Ainsi donc plus de doute que l'acide sulfurique et l'alcool produisent, en réagissant l'un sur l'autre dans la formation de l'éther, 1° de l'éther sulfurique, c'est-à-dire de l'alcool privé de la moitié de son eau ; 2° de l'huile douce de vin, dont la composition n'est pas connue ; 3° de l'acide hypo-sulfurique ; 4° une matière huileuse éthérée qui accompagne ce dernier, et dont la composition n'est pas connue non plus.

« Dès que ces faits ont été constatés d'une manière authentique, beaucoup de chimistes ont cru pouvoir en conclure que la théorie de MM. Fourcroy et Vauquelin était renversée. D'autres, plus sages, ont pensé qu'elle recevrait quelques modifications sans doute ; mais que du moins elle restait bonne et non attaquée. De là une foule d'expériences qu'il serait inutile de mentionner ou de combattre. En effet, la théorie ancienne est devenue l'expression d'un fait depuis que l'analyse de l'alcool et de l'éther, confirmée par la densité de vapeur de ces corps, a été publiée. Pour détruire cette théorie, il faut montrer que l'alcool et l'éther n'ont pas la composition qu'on leur assigne : c'est l'opinion de quelques chimistes ; mais nous espérons démontrer qu'ils sont dans l'erreur.

« Si la composition de l'alcool et de l'éther est bien connue, il devient évident que MM. Fourcroy et Vauquelin ont pu ignorer l'existence de l'acide hypo-sulfurique, qu'ils ont pu se tromper sur la production de l'huile douce de vin, sans que pour cela la cause à laquelle ils attribuent la formation de l'éther cesse d'être véritable. »

Dumas et Boullay analysèrent l'alcool, l'éther, l'huile douce de vin et l'acide sulfovinique ; ils trouvèrent pour résultats les nombre suivants :

Alcool	
Carbone	52,37
Hydrogène	13,31
Oxygène	34,61
	100,29

Ether	
Carbone	65,10.
Hydrogène	13,52.
Oxygène	21,05.
	99,67.

Huile douce de vin	
Carbone	88,36
Hydrogène	11,64
	100,00

Acide sulfovinique	
Acide hyposulfurique	72,70.
Carbone	24,28.
Hydrogène	3,02.
	100.00.

Comme conclusion, ils adoptèrent l'ancienne théorie de l'éthérification en ce qu'elle a d'essentiel, et, pour expliquer la formation de l'acide sulfovinique, ils

supposèrent que l'acide et l'alcool se partageaient en deux parties : l'une qui donne naissance à l'huile douce de vin et à l'acide hyposulfurique, dont la combinaison constitue l'acide sulfovinique ; l'autre qui produit de l'éther et de l'acide affaibli.

L'année suivante, interprétant la relation découverte par Gay-Lussac entre le gaz oléfiant, l'éther et l'alcool, ils furent amenés à considérer l'hydrogène bicarboné comme un alcali analogue à l'ammoniaque, qui, par sa combinaison avec les hydracides, sans fixer d'eau, donnerait naissance à des éthers comparables au chlorhydrate d'ammoniaque, et avec les oxacides, en fixant de l'eau, formerait des éthers comparables à l'acétate d'ammoniaque. L'éther serait donc à l'hydrogène bicarboné ce que l'oxyde d'ammonium est à l'ammoniaque.

Dumas, ensuite, se basant sur la théorie des substitutions chlorées, démontra que la vraie formule de constitution de l'alcool devait s'écrire $2(C^4H^4\ H^2O^2)$. En effet, lorsqu'un corps renferme de l'eau, celle-ci perd de l'hydrogène sans que rien la remplace ; c'est ce qui y a lieu dans l'action du chlore sur l'alcool ; il se forme d'abord de l'éther acétique :

$$C^8H^8.\ H^4O^4 - H^4 = C^8H^8O^4$$

Mais ensuite l'hydrogène est remplacée, équivalent par équivalent, par du chlore, comme dans le cas général. En effet, si l'on prolonge l'action du chlore, il se produit du chloral et tous les composés intermédiaires :

$$C^8H^8O^4 + 12\ Cl - 6H = 6HCl + C^8H^2Cl^6O^4 = 6HCl + 2\,(C^4HCl^3\,O^2)$$

Ce fut Liebig qui, en 1833, dans son Mémoire *sur la constitution de l'éther et de ses combinaisons* reconnut, le premier, l'importance de la formation de l'acide sulfovinique dans l'éthérification, et établit, en se basant sur ce fait, une nouvelle théorie. Suivant lui, l'acide sulfurique enlève à l'alcool, non de l'eau, mais bien de l'éther. Il considère l'alcool comme un hydrate d'éther (C^4H^4O,HO), dans dans lequel l'eau joue le rôle d'acide comme dans hydrates des bases alcalines : elle est déplacée par un acide doué d'affinité plus énergique, de même que l'eau de l'hydrate de potasse est chassée lorsque ce corps se combine à l'acide sulfurique pour former du sulfate de potasse :

$$\underset{\text{Hydrate d'éther}}{C^4H^4O,HO} + SO^3.HO = \underset{\text{sulfate d'éther}}{C^4H^5O.SO^3} + 2HO$$

$$KO.HO + SO^3.HO = KO.SO^3 + 2HO$$

« L'éther, dit Liebig, est formé lorsqu'une puissante affinité chimique enlève de l'eau à l'alcool ; sur ce point on n'a jamais eu de doute.

« Le chlorure d'étain, le chlorure de phosphore, l'acide phosphorique, etc., peuvent se remplacer mutuellement pour produire cet effet ; mais la question de coopération énigmatique de l'acide sulfovinique non plus que celle de l'explication de la propriété toujours continuelle que possède une même quantité d'acide sulfurique de produire de l'éther, n'a pas été jusqu'à présent résolue. Quelques

expériences que j'ai faites sur l'action réciproque de l'alcool et de l'acide sulfurique étendu, sur la température à laquelle l'éther se forme et le point d'ébullition de quelques mélanges d'acide sulfurique et d'eau, me paraissent donner sur ces questions une solution entièrement satisfaisante.

« Voici le résultat auquel je suis arrivé : quoique l'éther puisse se former sans la coopération de l'acide sulfovinique, cependant ce dernier joue dans la préparation ordinaire de l'éther un rôle fort important, puisque sur sa formation et sa manière d'agir repose uniquement le pouvoir possédé par l'acide sulfurique de changer l'alcool en éther jusqu'à l'infini ; car l'alcool combiné à l'acide sulfurique comme acide sulfovinique perd sa volatilité.

« Soumet-on à la distillation un mélange à parties égales d'alcool à 85 et d'acide sulfurique, l'ébullition commence vers 120°, de l'alcool passe, le point d'ébullition monte rapidement à 127, et il distille alors de l'éther et de l'esprit de vin ; de 127 à 140 degrés il passe de l'éther et de l'eau, et on continue à obtenir ces produits jusqu'à ce que la température du mélange bouillant s'élève à 160° ; vers ce point la liqueur se noircit, et à 167° on remarque le dégagement d'acide sulfureux ; de 170 à 180° il se dégage, à côté de l'éther et de l'acide sulfureux, une quantité de gaz oléfiant.

« On peut donc admettre que la température à laquelle a lieu la formation de l'éther est comprise entre 124 et 127°.

« L'acide sulfovinique est composé d'acide sulfurique et d'alcool ; l'alcool est une combinaison d'éther et d'eau. L'affinité de l'acide sulfurique pour ces deux oxydes change entre 124 et 127° de telle façon que sa force pour retenir l'eau est plus grande à cette température que son affinité pour l'esprit de vin ; ou bien, ce qui est la même chose, le point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau qui se forme, est plus élevé que la température à laquelle l'alcool et l'acide sulfurique restent combinés comme acide sulfovinique.

« Pour obtenir une certitude complète sur cette question, j'ai cherché le point d'ébullition de différents mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

« Ces points d'ébullition que je vais tout de suite donner ne sont pas tout à fait exacts, car lorsque les mélanges commencent à bouillir, une certaine quantité d'eau passe, la proportion de l'acide à l'eau augmente et le point d'ébullition s'élève.

« Un mélange d'un atome d'hydrate d'acide sulfurique avec deux atomes d'eau, ou bien

1 at. d'acide sulfurique anhydre 3 at. d'eau	Commencent à bouillir à 163° et sont en pleine ébullition à 170°.
1 at. d'acide sulfurique anhydre 4 at. d'eau.	de 136 à 140°.
1 at. d'acide sulfurique anhydre 5 at. d'eau	de 118 à 122°.

« Suivons-nous la marche de formation de l'éther et prenons-nous un mélange de 3 atomes d'acide sulfurique hydraté et de 2 atomes à 85°, la propor-

tion exprimée en poids est de 147 parties d'acide sulfurique à 110 parties d'alcool. Dans l'alcool à 85, nous avons exactement un mélange d'un atome d'alcool ($C^4H^{10}O + H^2O$) avec un atome d'eau ; nous avons donc en tout 3 atomes d'acide sulfurique, 2 atomes d'alcool et 5 atomes d'eau, dont 3 proviennent de l'acide sulfurique et 2 de l'eau mêlée à l'alcool.

« L'acide sulfurique et l'alcool se décomposent de la manière suivante :

Acide sulfovinique		
2 at. d'acide sulfurique avec 1 at. d'alcool.		
1 at. acide sulfurique	1 at. d'eau.	alcool libre
4 at d'eau	1 at. d'alcool	à 85 °/₀.

« Nous avons ici admis d'avance que deux tiers de l'acide sulfurique forment de l'acide sulfovinique, l'autre tiers s'empare de l'eau, supposition que l'expérience confirme. Nous admettons encore qu'un atome d'alcool reste libre dans le mélange, mais que l'atome d'eau qu'il contient comme eau mélangée, est enlevé par l'acide sulfovinique. En effet, aucune raison ne nous justifie à croire que cet acide existe dans le mélange à l'état anhydre. On verra d'ailleurs que, quelque opinion que l'on adopte relativement à cet atome d'eau, la théorie de la formation de l'éther n'en est pas changée.

« A 130° le mélange donné bout, il se dégage de l'éther pur et très peu d'alcool. A cette température, l'acide sulfurique étendu qui se trouve dans le mélange *ne bout pas encore* ; il ne peut donc pas passer d'eau, ou bien il n'en peut distiller qu'une très petite quantité, correspondante à la tension, à cette température, de l'acide sulfurique étendu de quatre parties d'eau. Dans la même proportion que l'éther distille, la température s'élève, et au bout d'un certain temps cette température arrive au point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu, et il passe alors de l'éther et de l'eau.

« Mais si l'eau et l'éther à l'état naissant se trouvent en présence, ils se combinent pour former de l'alcool ; dans cette distillation simultanée de l'eau et de l'éther, il se présente ici une contradiction. Il est évident que, dans le moment où l'éther s'est formé dans le mélange, il n'a pu en même temps se former de la vapeur d'eau ; la raison en est tout près. Représentons-nous dans le liquide une place quelconque où l'éther devient libre ; nous avons dans les parties environnantes le premier hydrate de l'acide sulfurique qui n'a aucune influence sur l'éther. Dans l'endroit de la liqueur où l'acide sulfovinique se décompose, il se forme juste en même temps de l'éther et le premier hydrate de l'acide sulfurique ; ce dernier ne bout qu'à 316° et à la température où se trouve le mélange, loin de perdre de l'eau, il cherche avec une grande avidité à s'emparer de l'eau libre autour de lui ; il ne peut donc se former à ce point de la vapeur d'eau ; cette vapeur d'eau ne se forme que lorsque la vapeur d'éther, qui possède la température à laquelle bout l'acide sulfurique étendu de 4 atomes d'eau, traverse le mélange.

« Pour cette raison, le mélange, dans la préparation de l'éther, doit bouillir continuellement et aussi fort que possible ; car, dans le cas contraire, il ne se forme pas d'éther.

« La température du mélange monte continuellement jusqu'à 167°, et à ce point seulement commence la décomposition.

« L'élévation de température peut facilement s'expliquer si l'on considère que, dans la même proportion que l'éther se forme d'un côté, il se forme le premier hydrate de l'acide sulfurique de l'autre, lequel se mêle à toute la masse d'acide sulfurique ; il se forme toujours de l'acide sulfurique plus concentré dont le point d'ébullition monte continuellement.

« Représentons-nous la moitié de l'acide sulfovinique décomposé et établissons d'avance qu'il n'a point passé d'eau, nous avons à changer notre premier mode d'explication de la manière suivante :

Acide sulfovinique
1 at. d'acide sulfurique + $^1/_2$ at. d'alcool

2 at. d'acide sulfurique	+ $^1/_2$ at. d'eau	alcool libre.
5 at. d'eau	+ 1 at. d'alcool.	

« Nous aurions donc dans le mélange 5 atomes d'eau, plus $^1/_2$ atome provenant de la décomposition de l'alcool en éther et en eau.

« Mais les premières expériences nous indiquent que l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau ne bout qu'à 163° ; peut-on, sans tomber dans une grave erreur. en conclure que, par un commencement de décomposition dans le mélange entre 167 et 180, l'acide sulfovinique d'un côté et l'acide sulfurique à 2 atomes d'eau bouillant, de l'autre côté, agissent mutuellement l'un sur l'autre ?

« En examinant la formation de l'éther dans l'exemple donné, j'ai pris la moitié de l'alcool employé comme restant sans action, je l'ai fait afin de ne pas compliquer l'explication, car cet alcool agit continuellement avec l'acide sulfurique, et donne pour sa part une quantité égale d'éther.

« J'ai trouvé surprenant qu'un mélange de parties égales en poids d'alcool à 85° et d'acide sulfurique, dans lequel se trouve par conséquent 2 atomes d'eau de plus qu'il ne faut pour former avec tout l'acide sulfurique de l'acide sulfovinique, n'entrât pourtant en ébullition qu'entre 112 et 124°, tandis que si l'alcool fût resté libre dans le mélange, l'ébullition eût dû avoir lieu à une température plus basse que 100°. J'en conclus que non seulement l'acide sulfurique concentré, mais encore celui qui contient une forte proportion d'eau, jouissent de la propriété de former, à quelque température que ce soit, de l'acide sulfovinique. L'expérience justifia pleinement cette conclusion. A deux mélanges, l'un de 49 gr. d'acide sulfurique et 18 gr. d'eau (1 at. d'acide anhydre et 3 at. d'eau), et l'autre de 49 gr. d'acide et 27 gr. d'eau (1 at. d'acide anhydre et 4 at. d'eau), j'ajoutai une quantité indéterminée d'alcool. A la température ordinaire, il ne se forma pas d'acide sulfovinique, mais en échauffant le mélange jusqu'à l'ébullition, et neutralisant ensuite avec du carbonate de baryte, je me suis convaincu que le liquide contenait une grande quantité de sulfovinate de baryte, dont la quantité dans les deux mélanges était à peine différente de celle qu'on eût obtenue par l'acide sulfurique concentré et de l'alcool.

« Mais si, comme dans cette expérience, de l'acide sulfurique à 4 atomes d'eau

échauffé avec de l'alcool peut donner de l'acide sulfovinique, il est évident qu'il devra se former d'un autre côté une certaine portion d'acide sulfurique étendu qui contient plus de 4 atomes d'eau. Admettons que 5 atomes d'eau soient combinés à l'acide sulfurique, un pareil mélange entrera en ébullition entre 118 et 120°, à une température qui ne décompose pas encore l'acide sulfovinique.

« Par une ébullition continue, il ne distillera que de l'eau et de l'alcool en excès, jusqu'à ce que l'acide sulfurique ait perdu un atome d'eau, et ne contienne plus par conséquent que 4 atomes, auquel point il ne bout qu'entre 136 et 141°. Dès le moment où le mélange prendra une température entre 124 et 127, il ne passera plus d'eau, mais de l'éther. A une plus haute température, il distillera de l'eau et de l'éther jusqu'à ce qu'il y ait enfin décomposition.

« La manière dont l'alcool agit sur l'acide sulfurique à trois et quatre atomes d'eau nous explique pourquoi dans un mélange d'esprit de vin et d'acide sulfurique concentré la quantité d'acide sulfovinique augmente, si l'on échauffe jusqu'à l'ébullition ou seulement jusqu'à un certain degré.

« Dans le mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 85° en excès, il se forme d'un côté de l'acide sulfovinique, et de l'autre de l'acide sulfurique à trois ou quatre atomes d'eau ; échauffe-t-on jusqu'à l'ébullition, l'action de l'alcool en excès sur l'acide sulfurique étendu donne une nouvelle quantité d'acide sulfovinique, et l'eau séparée se joint à l'acide sulfurique ou bien est absorbée par l'acide sulfovinique comme eau d'hydrate.

« Le mélange est-il entretenu continuellement en ébullition, il est clair que, pour chaque portion d'éther qui devient libre, il se forme une quantité correspondante du premier hydrate de l'acide sulfurique ; celui-ci se mélange à l'acide qui contenait plus de quatre atomes d'eau et le change en acide sulfurique à trois ou quatre atomes. Mais l'alcool libre vient toujours en contact avec ce dernier acide, il se forme aux dépens de celui-ci une quantité correspondante d'acide sulfovinique, et peu à peu tout l'alcool est changé ainsi en éther.

« On comprend aisément que par un excès d'alcool le point d'ébullition du mélange descend, l'excès d'alcool distille d'abord, et ensuite vient l'éther ; tant qu'il ne passe que de l'alcool et de l'eau, le point d'ébullition du mélange n'excède pas 100 à 118°, température à laquelle il ne se forme pas d'éther.

« Je ne crois pas qu'une explication particulière soit nécessaire pour le procédé où l'on obtient l'éther en faisant couler continuellement de l'alcool sur le mélange à éther bouillant ; car cette explication retombe dans la précédente où l'on avait admis la présence de l'alcool libre, la proportion primitive ne change pas.

« Ajoute-t-on à l'alcool assez d'acide sulfurique pour que dans le mélange cet acide soit étendu de moins que trois atomes d'eau ; prend-on, par exemple, cinq atomes d'acide sulfurique et un atome d'alcool, en poids quatre parties d'acide et une d'alcool, la température du mélange montera de suite dans l'ébullition jusqu'à 170 et 180°, et par l'action réciproque de l'alcool contenu dans l'acide sulfovinique et de l'acide sulfurique, il se formera du gaz oléfiant, et de l'acide sulfureux.

« Dans le fond, il est indifférent quelle proportion d'acide sulfurique et d'al-

cool on prend ; un excès d'acide sulfurique peut seul nuire. Le mélange est-il depuis quelque temps en ébullition, l'excès d'eau et d'alcool passe d'abord, et dès que l'alcool paraît, le mélange contient à côté de l'acide sulfovinique de l'acide sulfurique à quatre atomes d'eau. »

Le mémoire de Liebig appela l'attention des chimistes sur le rôle que joue l'acide sulfovinique dans la formation de l'éther.

Mitscherlich remarqua que le sulfovinate de potasse chauffé avec de la chaux vive regénère l'alcool. En repétant ces expériences, Liebig trouva qu'en distillant ce sel avec de l'acide acétique on obtient de l'éther acétique.

En 1850, Graham observa que les proportions d'acide et d'alcool qui correspondent au maximum de production de l'acide sulfovinique, correspondent au minimum de formation de l'éther. Il remarqua, en outre, que le sulfovinate de potasse chauffé soit seul soit avec de l'eau, à la température où son mélange avec l'alcool fournir de l'éther, n'est pas capable d'en donner; mais que si, au contraire, on le chauffe avec de l'alcool, il en fournit des quantités considérables. Graham en conclut que l'acide sulfovinique n'est pas susceptible de fournir par lui-même de l'éther, mais qu'il peut éthérifier l'alcool qu'on lui ajoute, exactement comme le ferait l'acide sulfurique ou un sulfate acide, sans que pour cela sa présence soit une condition nécessaire de l'éthérification.

En 1852, M. Williamson donna une nouvelle théorie de l'éthérification, que nous allons faire connaître en extrayant de son mémoire les parties les plus importantes. « La relation qui existe entre les poids atomiques de l'alcool et de l'éther est évidemment le point de départ de toutes les explications que l'on peut donner du procédé de l'éthérification. Je chercherai d'abord à établir cette relation. On sait que différentes opinions ont été émises à cet égard. Berzélius attribue à l'alcool la formule C^2H^6O, tandis que M. Liebig et d'autres chimistes expriment sa composition par la formule double $C^4H^{12}O^2$. Les uns et les autres ont adopté, pour la formule de l'éther, l'expression $C^4H^{10}O$. Si l'on adopte pour l'alcool la formule C^2H^6O, il faut nécessairement admettre que une molécule d'éther exige, pour sa formation, deux molécules d'alcool. D'un autre côté, si la molécule d'alcool est représentée par la formule $C^4H^{12}O^2$, l'éthérification n'est autre chose qu'une simple séparation de l'alcool en éther et en eau.

« La question étant ainsi posée, j'ai cherché à la résoudre par l'expérience de la manière suivante : De l'alcool potassé $\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}O$, ou bien $\begin{matrix}C^4H^{10}\\K^2\end{matrix}O^2$, a été dissous dans l'alcool absolu et traité par l'éther iodhydrique C^2H^5I ou $C^4H^{10}I^2$. Une réaction très vive s'est opérée aussitôt ; de l'iodure de potassium s'est déposé, et on a perçu immédiatement l'odeur de l'éther sulfurique $C^4H^{10}O$. Ce dernier corps ayant été isolé, on a reconnu son identité avec celui qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

« Ce résultat est évidemment défavorable à la formule $C^4H^{12}O^2$. En effet, la réaction que l'on vient d'indiquer n'est autre chose qu'une double décomposition, dans laquelle le potassium de l'alcool potassé se trouve remplacé par le groupe hydrocarboné de l'éther iodhydrique. L'équation suivante représente cette réaction :

$$C^2 \begin{matrix}H^5\\K\end{matrix} O + C^2H^5I = \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} + KI.$$

« On comprend que, si la molécule d'alcool était représentée par la formule $C^4H^{12}O^2$, il aurait dû se former dans cette réaction le corps $C^8H^{20}O^2$, ayant un poids atomiques double de celui de l'éther. A la vérité on pourrait admettre qu'à la place de ce corps $C^8H^{20}O^2$, il se forme deux molécules d'éther, c'est-à-dire $2C^4H^{10}O$; mais cette interprétation de la réaction dont il s'agit serait erronée, comme le prouvent les expériences suivantes :

« Une solution d'alcool potassé dans l'alcool absolu a été mélangée peu à peu avec une solution d'iodure de méthyle en quantité exactement équivalente au potassium. Il se déposa de l'iodure de potassium, et la liqueur se mit immédiatement à bouillir en répandant une odeur particulière. Ces vapeurs éthérées ayant été dirigées dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, on recueillit un éther nouveau dont la composition est exprimée par la formule C^3H^8O.

« L'existence de ce composé prouve évidemment que, dans la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'alcool potassé, ce ne sont pas deux molécules d'éther qui prennent naissance, mais bien une seule molécule, et que le poids atomique de l'éther ordinaire est exprimé par la formule $C^4H^{10}O$. S'il en était autrement, il est évident que la réaction de l'iodure de méthyle sur l'alcool potassé, au lieu de donner naissance à un seul et même corps $C^3H^8O^2$, aurait donné lieu à la formation d'un mélange d'éther méthylique CH^3O et d'éther vinique C^2H^5O. L'éther méthylvinique C^3H^8O prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^2 \begin{matrix}H^5\\K\end{matrix} O + CH^3I = \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3\end{matrix} O + KI$$

et se forme, par conséquent, par la substitution du groupe CH^3 au potassium de l'alcool potassé.

« On a obtenu, par des réactions tout à fait pareilles, l'éther amylvinique $\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix} O$ et l'éther amylméthylique $\begin{matrix}C^2H^3\\C^5H^{11}\end{matrix} O$.

« Les faits précédemment exposés forment la base d'une nouvelle théorie de l'éthérification. Ils permettent, en effet, d'expliquer d'une manière très simple l'action de l'acide sulfovinique $\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix} SO^4$ sur l'alcool $\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix} O$: par suite d'un simple échange entre l'éthyle de l'alcool et l'hydrogène de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide sulfurique $\begin{matrix}H\\H\end{matrix} SO^4$ et de l'éther $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} O$.

« Tout le monde sait que l'acide sulfurique en contact avec l'alcool forme de l'acide sulfovinique et de l'eau ; or, l'acide sulfovinique n'est autre chose que l'acide sulfurique $\begin{matrix}H\\H\end{matrix} O.SO^3$, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle. Cet acide est donc contenu dans le mélange éthérifiant chaud, dans lequel on fait arriver de l'alcool. Dès lors, n'est-il pas naturel d'admettre que cet alcool, qui échange volontiers son hydrogène basique contre de l'éthyle, réagit

sur le sulfate éthylique acide, de manière à lui enlever son éthyle pour y substituer de l'hydrogène, et qu'en définitive il se forme ainsi de l'éther $\frac{C^2H^5}{C^2H^5}$ O et de l'acide sulfurique $\frac{H}{H}$ O SO^3. Cet acide sulfurique régénéré agit de nouveau sur l'alcool, de manière à former de l'acide sulfovinique et de l'eau, et complète ainsi le cercle des réactions qui donnent lieu à un dégagemept simultané de vapeurs d'éther et d'eau. Dans cette théorie de l'éthérification, on admet, par conséquent, qu'il se fait successivement deux échanges d'éthyle contre de l'hydrogène ; c'est d'abord l'éthyle de l'alcool qui s'échange contre l'hydrogène de l'acide sulfurique ; à son tour, l'éthyle de l'acide sulfurique s'échange contre l'hydrogène de l'alcool. Ce dernier échange n'est pas aussi évident que le premier, mais les faits connus autorisent cependant à l'admettre. Ne voyons-nous pas, en effet, l'acide sulfovinique en contact avec l'eau, reproduire de l'acide sulfurique et former de l'alcool ; et, dès lors, n'est-il pas naturel de supposer que l'alcool lui-même, renfermant encore un atome d'hydrogène du type eau, doit pouvoir échanger cet hydrogène contre l'éthyle de l'acide sulfovinique?

« Le fait fondamental sur lequel repose la théorie qui vient d'être énoncée, c'est le renouvellement constant de l'acide sulfovinique, qui se reproduit à chaque instant par l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique. Voici une expérience qui semble mettre ce renouvellement hors de doute ;

« On a préparé de l'acide sulfamylique en mêlant de l'acide sulfurique avec de l'alcool amylique, et on a fait réagir de l'alcool vinique sur ce mélange, en se plaçant dans les conditions ordinaires de l'éthérification continue. L'opération a été interrompue au moment où le produit distillé ne contenait plus que de l'éther vinique ordinaire. On examina alors le résidu acide contenu dans la cornue, dans lequel on ne put trouver aucune trace d'acide sulfamylique ; il ne renfermait que de l'acide sulfovinique, comme si la distillation eût été commencée avec de l'alcool vinique.

« Le premier produit, recueilli à part, a été agité avec de l'eau et distillé ensuite sur de la potasse fondue. Une portion considérable du produit a passé à 112°, et a montré une identité complète avec l'éther amylvinique...

« En opérant de la même manière avec un mélange d'alcool méthylique et d'alcool amylique, on a obtenu un résultat analogue, avec cette différence que les produits de la distillation se sont séparés plus facilement l'un de l'autre. Dix-sept onces d'alcool méthylique contenant de l'eau ont été mélangés avec 38 onces d'alcool amylique. Sept onces du mélange des alcools furent ajoutés à 5 onces d'acide sulfurique, et le tout chauffé à 120°, température à laquelle la production de l'éther commença à s'échauffer. On laissa couler les alcools dans la cornue, assez rapidement pour y maintenir le niveau un peu plus haut qu'il n'avait été d'abord. En opérant ainsi, on a transformé tout le liquide en un produit incolore, composé d'environ 1 volume d'eau et 3 volumes des éthers mélangés. Il a été facile d'en retirer par la distillation fractionnée, une grande quantité d'éther amylméthylique. »

M. Berthelot est venu confirmer ces expériences ; en effet, en chauffant un équi-

valent d'éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans un équivalent d'alcool, il obtint non pas les produits de saponification ordinaire de cet éther, mais de l'éther éthylique; ce qui prouve que l'alcool employé entre en réaction, et que la molécule d'éther est formée aux dépens de deux molécules d'alcool :

$$C^4H^4(HBr) + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KBr + H^2O^2$$

Enfin en chauffant le même éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans l'esprit de bois, il obtint l'éther méthyléthylique, en vertu de la même réaction :

$$C^4H^4(HBr) + C^2H^4O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2) + KBr + H^2O^2$$

En résumé, la formule de l'éther s'écrivait autrefois C^4H^5O ; on voit qu'elle ne diffère de la formule de l'alcool $C^4H^6O^2$ que par les éléments de l'eau. Aussi a-t-on admis pendant longtemps que l'éther provenait de la déshydratation de l'alcool par l'acide sulfurique ; mais cette théorie n'est pas admissible parce que : 1° la préparation de l'éther peut se faire dans un appareil continu, où la même quantité d'acide sulfurique sert presque indéfiniment ; 2° l'éther passe à la distillation avec une quantité considérable d'eau, l'acide sulfurique ne retient donc pas l'eau de déshydratation de l'alcool ; 3° une petite quantité d'acide sulfurique peut éthérifier une quantité considérable d'alcool.

La théorie actuelle de l'éthérification est due à M. Williamson ; d'après ce savant, l'éthérification résulte de deux réactions successives : dans la première, l'acide, réagissant sur l'alcool, donne de l'acide éthylsulfurique et de l'eau ; dans la deuxième, l'alcool, réagissant sur l'acide éthylsulfurique, donne de l'éther et de l'acide sulfurique hydraté. Ces deux réactions sont exprimées par les formules suivantes :

$$C^4H^4(H^2O^2) + S^2O^6.2HO = H^2O^2 + C^4H^4(H^2O^2.S^2O^6)$$
$$C^4H^6O^2 + C^4H^4(H^2O^2.S^2O^6) = S^2O^6.2HO + C^4H^4(C^4H^6O^2)$$

M. Williamson a, en effet, constaté, en faisant réagir de l'alcool sur de l'acide sulfovinique, que ces deux liquides se décomposent mutuellement et qu'on obtient de l'acide sulfurique hydraté $2SO^3.HO$ et de l'éther $C^8H^{10}O^2$.

ÉTHERS COMPOSÉS

Les premières notions exactes sur ces éthers sont dues à Schéele ; il remarqua que l'acide qui a servi à les former entrait dans leur composition, et que les propriétés de cet acide, devenues latentes par le fait de sa combinaison avec l'alcool, reparaissaient dans certaines circonstances. « Pour vérifier, dit-il, si l'acide muriatique devait être regardé comme partie constituante de cet éther (éther chlorhydrique), il fallait d'abord le purifier de tout acide muriatique surabondant ; je procédai pour cela sur cet éther comme je l'avais fait pour l'éther vitriolique. Je mêlai cet éther ainsi purifié avec de la dissolution d'ar-

gent ; mais comme elle ne donna aucun précipité, je jetai le tout dans un verre et j'y mis le feu ; lorsque l'éther fut brûlé, je trouvai que la dissolution d'argent était devenu laiteuse, et ressemblait à un coagulé de muriate d'argent. Il est donc vraisemblable que l'acide muriatique est partie constituante de cet éther ». (*Mémoires de l'Académie de Stockholm*, 1782).

Tromsdorf, dans une lettre écrite à Van Mons et datée d'Erfurt le 16 juillet 1799, dit qu'il a décomposé l'éther chlorhydrique et qu'il l'a trouvé composé d'acide chlorhydrique, d'hydrogène et de carbone. « L'acide n'est pas seulement adhérent à ce liquide, mais engagé dans sa composition intime ».

En 1802, Basse de Hameln décrivit un nouveau procédé pour obtenir l'éther chlorhydrique : « On fait fondre du muriate de soude (chlorure de sodium) pendant une heure, on le pulvérise et on le met dans une cornue tubulée, à col très long ; on adapte à la cornue un récipient qu'on remplit d'alcool rectifié, jusqu'à l'extrémité du col de la retorte. Lorsque l'appareil est luté et les luts bien secs, on ajoute peu à peu par la tubulure de l'acide sulfurique très concentré, et l'on distille. On rectifie ensuite la liqueur obtenue en la distillant avec un peu de potasse caustique ». Il remarqua que, lorsqu'on brûle cet éther, apparaît l'odeur de l'acide chlorhydrique.

Gehlen, en 1804, prépara cet éther au moyen du chlorure d'étain fumant et de l'alcool. Il constata que l'éther chlorhydrique ne rougit point la teinture de tournesol, qu'il ne précipite pas le nitrate d'argent, mais que par sa combustion il développe une grande quantité d'acide chlorhydrique.

En 1807, Thénard lut à la Société d'Arcueil un mémoire sur les éthers muriatique, nitreux et acétique qui jetèrent les premières bases de la véritable théorie des éthers composés. Il démontra que ces éthers, lavés à l'eau avec soin, ne rougissent pas la teinture de tournesol et ne présentent plus les caractères de l'acide correspondant ; mais que, si on les fait bouillir avec de la potasse, ils régénèrent, d'une part, l'alcool, et, d'autre part, l'acide avec tous ses caractères primitifs. Thénard étudia plus particulièrement l'éther chlorhydrique et montra que les produits de sa décomposition par la chaleur rougissent le tournesol et précipitent les sels d'argent ». L'acide muriatique, dit Thénard, se forme-t-il dans cette inflammation, comme on est tenté de le croire ; ou n'est-il que mis en liberté, ce qui peut être ?

« Si l'acide muriatique se forme dans la combustion du gaz éthéré, le radical de cet acide doit exister dans ce gaz ; et ce radical provient nécessairement de l'alcool ou de l'acide muriatique décomposé par l'alcool, ou, ce qui n'est pas probable, mais ce qui n'est pas impossible, de l'un et de l'autre. Dans le premier cas, on doit, en distillant un mélange d'alcool et d'acide muriatique, retrouver après la distillation tout l'acide muriatique qu'on a employé, plus celui qui apparaît dans la combustion du gaz formé ; dans le second cas, une grande quantité d'acide doit au contraire disparaître dans cette distillation ; mais en tenant compte de celui qui se développe dans la combustion du gaz formé, cette quantité d'acide, et seulement cette quantité, doit reparaître toute entière. Dans le troisième cas, de cette distillation doit aussi résulter une perte d'acide, mais cette perte doit être plus que compensée par la quantité d'acide

que la combustion du gaz formé doit produire. Or, en exécutant cette distillation sur 450 gr., 937 d'acide muriatique d'une pesanteur spécifique de 1,1349 à 5° de température, et sur un volume d'alcool très rectifié, égal à celui de ces 450 gr., 937 d'acide, il se forme 23 litres de gaz éthéré à la température de 21°, et à la pression de 0,745, et il disparaît 122 gr., 288 d'acide.

« Par conséquent la première hypothèse est fausse, puisqu'il est démontré que, quand bien même le radical de l'acide muriatique existerait dans le gaz éthéré, le radical proviendrait, non point uniquement de l'alcool, mais bien ou de l'acide muriatique seul, ou de l'acide muriatique et de l'alcool.

« Voyons s'il provient de l'acide muriatique seul, ainsi qu'on l'a supposé dans la seconde hypothèse ; mais alors il y a deux manières de concevoir le phénomène : ou l'acide muriatique aura été décomposé par l'alcool, de manière que son radical, sans son autre principe, se trouve dans le gaz éthéré ; ou cette décomposition aura été telle que tous les principes de l'acide muriatique se trouveront dans le gaz éthéré, non point réunis, non point formant de l'acide muriatique, mais combinés avec les principes de l'alcool, mais dans le même état où se trouvent l'hydrogène, le carbone et l'azote dans les matières végétales et animales. Or, si le radical de l'acide muriatique existe seul dans l'autre principe, ou dans une portion de l'autre principe de l'acide muriatique dans le gaz éthéré, on doit, en décomposant ce gaz dans un tube rouge de feu et privé du contact de l'air, ne point obtenir d'acide, ou en obtenir moins qu'il n'en a disparu dans l'expérience qui l'a produit : et si ce gaz contient non seulement le radical de l'acide muriatique, mais encore tous les principes constituants de cet acide ; comme les principes de cet acide quels qu'ils soient ont une grande tendance à se combiner, on conçoit qu'en détruisant le gaz éthéré par le feu sans le contact de l'air, on obtiendra probablement toute la quantité d'acide muriatique qui aura disparu dans l'expérience d'où on l'aura retiré. Il était donc de la plus grande importance d'opérer cette décomposition en vaisseaux clos. On l'a faite sur 900 gr. d'acide muriatique concentré et sur un volume d'alcool bien rectifié, égal à ces 900 gr. d'acide. Entre le tube de verre rouge où s'opérait la décomposition du gaz, et la cornue où il se produisait, était un grand flacon tubulé contenant de l'eau à 15 à 16° pour arrêter l'acide, l'alcool et l'eau qui se volatiliseraient avec ce gaz ; le tube de verre communiquait d'ailleurs avec deux autres flacons, dont l'un contenait de l'eau, et l'autre de la potasse, pour absorber tout l'acide qui pourrait reparaître dans cette opération; enfin par le moyen d'un autre tube, on recueillait les gaz. Pour que cette opération réussisse bien, il faut que le tube de verre soit bien luté, et encore bien ménager le feu pour l'empêcher de fondre. Quoique dans cette expérience il ait dû se produire près de cinquante litres de gaz éthéré, et disparaître d'abord près de 250 gr. d'acide, néanmoins tout l'acide, sauf 4 gr., a reparu dans le tube rouge, et est venu se dissoudre dans les deux derniers flacons de l'appareil. Ainsi, de toutes les suppositions faites jusqu'ici, et, qui sont les seules qu'on puisse raisonnablement faire en regardant l'acide muriatique comme un être composé, il n'en est qu'une admissible, c'est celle dans laquelle on conçoit que les éléments de l'acide muriatique existent dans le gaz éthéré combiné

avec ceux de l'alcool, de la même manière que les éléments de l'eau, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, etc., existent dans les matières végétales ou animales ».

Restait ensuite à déterminer la composition de l'éther chlorhydrique, c'est ce que fit Thénard en 1807, il trouva :

Acide chlorhydrique	29,44
Carbone	36,61
Oxygène	23,31
Hydrogène	10,64
	100,00

En 1815, Gay-Lussac reconnut, comme nous l'avons déjà dit, que l'alcool pouvait se représenter par 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de vapeur d'eau ; l'éther chlorhydrique put alors être considéré comme formé de 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de gaz acide chlorhydrique.

Ainsi que le remarque M. Leidié (1). c'est Chevreuil qui, le premier, en 1823, précisa le rôle que joue l'eau dans la décomposition des éthers par les alcalis. La saponification du blanc de baleine le conduisit à la découverte de l'éthal ; il assimila ce nouveau corps à un alcool, et ses combinaisons avec les acides gras aux éthers composés. La saponification des autres corps gras lui montra aussi qu'ils étaient résolubles en acides gras et en glycérine, « ce qui pourrait bien faire penser que ces principes naturels sont des éthers, et la glycérine un alcool ». Il fit la remarque que cette séparation des composants ne peut s'opérer sans la fixation des éléments de l'eau, et il la généralisa en représentant les éthers à oxacides par du gaz oléfiant uni à un acide et à de l'eau. « Les éthers chlorurique, hydrochlorique, iodurique, hydriodique contiennent tous du carbone et de l'hydrogène, et, en outre, les deux premiers du chlore, et les deux autres de l'iode ; l'éther nitrique contient de l'oxygène, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène ; enfin les éthers végétaux sont formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. Maintenant les compositions ne sont-elles pas plus faciles à retenir, ne sont-elles pas plus intéressantes, lorsqu'on considère que l'hydrogène percarburé uni avec du chlore, avec de l'acide hydrochlorique, avec de l'iode, avec de l'acide hydriodique, représente les éthers chlorurique, hydrochlorique, iodurique, hydriodique ; que l'alcool uni avec l'acide nitrique, avec les acides végétaux, représente l'éther nitrique et les éthers végétaux? Est-il inutile de faire remarquer encore que ces derniers peuvent être représentés comme des composés d'hydrogène percarburé + de l'eau + des acides secs? N'est-il pas important de faire remarquer que l'hydrogène percarburé peut être représenté, par rapport au chlore, à l'iode, comme jouant le rôle d'un combustible simple, d'un métal ? Qu'il peut être représenté, par rapport à l'eau (dans l'éthal, l'éther hydratique et l'alcool), par rapport aux acides hydrochlorique et hydriodique, comme faisant fonction de base salifiable? N'est-il pas important de suivre tou-

1. *Encyclopédie chimique*. — Ethers.

jours cette même analogie, de considérer l'éther nitrique et les éthers végétaux comme des composés d'hydrogène percarburé et d'acides + de l'eau, ou, en d'autres termes, comme des sels hydratés, et de considérer les éthers hydrochlorique, hydriodique, comme des composés d'hydrogène percarburé et d'acides, ou, en d'autres termes, comme des sels anhydres? » (Chevreul, *Considérations générales sur l'analyse organique*).

En 1828, Dumas et Boullay, dans leur *Mémoire sur les éthers composés*, déterminèrent les relations pondérales qui existent dans les éthers à oxacides, entre l'acide, l'alcool et l'eau éliminée; ils fixèrent la constitution, la composition, l'équivalent et la densité de vapeur des éthers composé; ils établirent qu'un éther composé résulte de l'union de 1 équivalent d'alcool avec 1 équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau, ou, ce qui revient au même, de la combinaison de 1 volume de vapeur d'alcool avec 1 volume de vapeur d'acide, avec séparation de 1 volume de vapeur d'eau, le volume de l'éther pris à l'état gazeux étant le même que celui de l'alcool qui a servi à le former. Ils donnèrent une nouvelle théorie des éthers : assimilant l'hydrogène bicarboné à l'ammoniaque, ils regardèrent les éthers comme assimilables aux sels ammoniacaux. « Le résultat le plus immédiat de nos recherches, disent ces deux savants chimistes, consiste à regarder l'éther sulfurique comme une base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther. On obtient ainsi pour la composition de ces deux corps :

1 volume vapeur d'éther	2 volumes hydrogène bicarboné ; 1 volume vapeur d'eau.
1 volume vapeur d'alcool	$^1/_2$ volume vapeur d'éther ; $^1/_2$ volume vapeur d'eau.

Et pour les éthers hypo-nitreux, acétique et benzoïque que nous venons d'analyser, il est probable qu'ils sont formés de :

$^1/_2$ volume vapeur d'éther sulfurique ;
$^1/_2$ volume vapeur d'acide.

L'éther oxacide fait exception, et contient :

1 volume vapeur d'éther sulfurique ;
1 volume vapeur acide.

« Mais les uns et les autres, comparés à l'alcool, n'en diffèrent qu'en ce que le volume de vapeur acide remplace 1 volume pareil de vapeur aqueuse.

« Mais il est une autre manière plus générale d'envisager la composition de ces corps. Elle consiste à reporter sur le gaz hydrogène bicarboné lui-même le caractère alcalin. et l'on acquiert ainsi la faculté d'embrasser d'un seul coup d'œil les combinaisons les plus variées de cet ordre ; nous attachons quelque importance à ce point de vue. et sa simplicité nous engage à lui donner la préférence sur celui que nous venons d'indiquer.

« Il s'agit de savoir si le gaz hydrogène bicarboné possède véritablement le caractère alcalin que nous lui assignons. Or, les preuves suivantes nous semblent ne laisser aucun doute sur ce point.

« Le sel que nous avons obtenu en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque contient 2 volumes d'ammoniaque et 2 volumes de gaz hydrogène bicarboné, qui remplacent les 2 volumes de gaz ammoniac qu'il faudrait pour compléter l'oxalate neutre d'ammoniaque. L'hydrogène bicarboné a donc exactement la même capacité de saturation que l'ammoniaque.

« Dans l'éther hydrochlorique et hydriodique, 1 volume de gaz acide est saturé par 1 volume de gaz hydrogène bicarboné, de même que dans les hydrochlorates et hydriodates neutres d'ammoniaque, l'acide et la base se trouvent combinés volume à volume. La capacité de saturation est donc ici la même.

« Un atome des acides hypo-nitreux, acétique, benzoïque, oxalique sature quatre volumes d'ammoniaque ; or, dans les éthers formés par ces acides, un atome de chacun d'eux sature aussi exactement quatre volume d'hydrogène bicarboné. La capacité de saturation se retrouve encore dans cette circonstance.

« Enfin dans les sulfo-vinates que l'on peut considérer à volonté comme formés d'acide hypo-sulfurique, d'huile douce du vin et d'une base, ou bien d'acide sulfurique, d'hydrogène bicarboné et d'une base, on trouve dans cette dernière hypothèse, qu'un atome d'acide sulfurique est exactement saturé par quatre volumes d'hydrogène bicarboné, comme il le serait par quatre volumes d'ammoniaque. La capacité de saturation se reproduit encore ici d'une manière également précise.

« En continuant la comparaison du gaz hydrogène bicarboné avec l'ammoniaque, nous voyons que cette dernière base, en se combinant avec les hydracides, donne toujours des sels anhydres, tandis qu'avec les oxacides elle fournit des sels toujours pourvus d'eau de cristallisation, dont il est très difficile de les priver sans leur faire éprouver un commencement de décomposition.

« Nous retrouverons les mêmes caractères aux combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec les acides. Les hydracides forment tous des éthers anhydres, c'est-à-dire des composés d'acide pur et d'hydrogène bicarboné. Tels sont jusqu'à présent les éthers hydrochlorique, hydriodique.

« Les acides oxygénés forment, au contraire, des éthers hydratés, c'est-à-dire des combinaisons d'hydrogène bicarboné, d'acide et d'eau.

« Ce dernier point de vue embrasse, comme on voit, des composés en apparence très dissemblables. Malheureusement, on n'a guère de moyens aujourd'hui d'en déterminer directement la valeur. Le gaz hydrogène bicarboné, n'étant pas soluble dans l'eau, ne peut affecter les couleurs du tournesol et de la violette, qui servent habituellement de réactifs pour les alcalis. On peut objecter encore que les éthers considérés comme des sels, devraient opérer avec les sels ordinaires des doubles décompositions qu'on n'observe pourtant pas ; mais ces phénomènes sont trop peu connus dans leurs détails, pour constituer une objection fondée, la nullité d'effet pouvant être due à la production de combinaisons solubles analogues aux sulfo-vinates.

« Mais nous osons nous flatter néanmoins que l'opinion que nous discutons ici sera admise ; car le meilleur de tous les caractères des bases n'est-il pas la propriété de détruire le caractère acide dans les corps qui en sont pourvus ? et pourrait-on citer beaucoup de sels plus évidemment neutres que les éthers ?

D'ailleurs leur état liquide ou gazeux ne fait rien à la question; car il existe des sels d'ammoniaque qui sont liquides, et l'hydrocyanate d'ammoniaque n'est pas éloigné de l'état gazeux.

« Les transformations singulières d'éther en alcool, d'alcool en éther que nous avons observées ne seraient probablement pas admises sans objection, si nous ne pouvions les appuyer d'un exemple frappant et incontestable. Nous le trouvons dans les recherches si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras.

« Ces corps nous semblent avoir les plus grands rapports avec les éthers composés que nous venons d'étudier ; comme eux, ils sont formés d'une base organique et d'un acide; comme eux, ils se décomposent par l'influence des alcalis ; comme eux enfin, ils ont pour base une matière qui, en se séparant de l'acide, absorbe de l'eau qu'on ne peut plus lui enlever ensuite.

« Ce rapprochement n'avait pas échappé à la sagacité de M. Chevreul, mais il acquiert par nos expériences un plus haut degré d'évidence et d'intérêt en ce que la fixation de l'eau qui s'effectuait déjà dans la saponification se retrouve ici dans les même circonstances. S'il pouvait rester quelque doute sur la nature saline des huiles et des graisses, la comparaison que nous venons d'établir suffirait, ce nous semble, pour les détruire. A cela près que la synthèse ne peut, pour le moment, recomposer les huiles au moyen des acides et de la base qu'on en retire, tous leurs caractères chimiques correspondent avec ceux que nous avons reconnus à nos éthers. Il est curieux de comparer, sous ce rapport, la saponification de la cétine, par exemple, et le traitement de l'éther oxalique par la potasse. Les acides gras et l'acide oxalique absorbent, quand on les isole, de l'eau qu'on ne peut plus leur enlever qu'en les traitant par une base. La cétine contient de l'hydrogène bicarboné qui, pendant la saponification, s'unit à de l'eau pour former l'éthal; l'éther oxalique renferme de l'éther sulfurique qui, pendant la réaction de la potasse, s'unit à de l'eau pour former de l'alcool. La ressemblance ne laisse rien à désirer. »

Pour bien montrer la ressemblance entre l'ammoniaque et l'hydrogène bicarboné, Dumas et Boullay dressèrent un tableau de comparaison des combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec celles de l'ammoniaque ; en voici un extrait:

	Base	Acide	Eau.
Chlohydrate d'ammoniaque	AzH^3	HCl	—
Ether chlorhydrique	C^4H^4	HCl	—
Acétate d'ammoniaque	AzA^3	$C^4H^3O^3$	HO
Ether acétique	C^4H^4	$C^4H^3O^3$	HO
Oxalate d'ammoniaque	$2AzH^3$	C^4O^6	2HO
Ether oxalique	$2C^4H^4$	C^4O^6	2HO

En 1833, Liebig donna une nouvelle théorie des éthers. Suivant lui, l'éther (éthylique) est une base salifiable, et l'alcool un hydrate d'éther dans lequel l'eau joue le rôle d'acide. Un acide plus énergique déplace l'eau et se combine à l'éther pour former un sel anhydre, exactement de la même manière que l'acide sulfurique chasse l'eau de l'hydrate de potasse pour former le sulfate de potasse, qui est anhydre ; ainsi, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique ou l'acide

acétique sur l'alcool, il se forme du sulfate ou de l'acétate d'éther ; mais dans le premier cas, l'acide étant fixe, le sulfate d'éther se décompose, et il se dégage de l'éther ; dans le second cas, il distille de l'acétate d'éther. Quant aux hydracides, ils agissent sur l'alcool comme sur les oxydes hydratés : ainsi l'acide chlorhydrique, par exemple, donne un chlorure anhydre et de l'eau. Voici quelques formules qui feront bien comprendre la théorie de Liebig :

Ether acétique ou acétate d'éther	$C^4H^5O, HO + C^4H^3O^3 = C^4H^5O. C^4H^3O^3 + HO$
Acétate de potasse	$KO. HO + C^4H^3O^3 = KO. C^4H^3O^3 + HO$
Acétate d'ammoniaque	$AzH^3 + C^4H^3O^3 + HO = AzH^4O. C^4H^3O^3$
Ether chlorhydrique	$C^4H^5O, HO + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$
Chlorure de potassium	$KO. HO + HCl = KCl + 2HO.$

Jusqu'à cette époque, on ne connaissait d'une façon bien positive qu'un seul alcool, l'alcool éthylique ; Chevreul cependant, dans ses recherches sur les corps gras, avait découvert l'éthal, dont la formule et le rôle qu'il joue vis-à-vis des acides gras l'avaient fait assimiler à un alcool. En 1836, Dumas et M. Péligot produisirent avec l'éthal des éthers semblables à ceux de l'alcool ordinaire ; l'éthal est donc bien un alcool, comme l'avait dit Chevreul. Ces deux savants chimistes découvrirent aussi dans les produits de la distillation du bois un corps analogue à l'alcool, et formèrent avec lui des éthers correspondants à ceux de l'alcool ordinaire. M. Cahours trouva ensuite (1839) dans les produits de la fermentation vineuse, un nouvel alcool, l'alcool amylique, qui lui donna un éther simple et des éthers composés, correspondants également à ceux de l'alcool ordinaire.

M. Berthelot ensuite opéra la synthèse des corps gras naturels et démontra qu'ils sont les éthers de la glycérine, alcool triatomique, c'est-à-dire possédant trois fois l'atomicité de l'alcool ordinaire, qui peut former trois sortes d'éthers.

Peu de temps après, Wurtz découvrit les alcools diatomiques ou glycols, lesquels forment un trait d'union entre les alcools monoatomiques et les alcools polyatomiques.

Éther chlorhydrique. — Cet éther était déjà connu des alchimistes, qui, au XVI[e] siècle, l'obtenaient plus ou moins mélangé d'alcool ou de produits chlorés. Cependant vers la fin du XVIII[e] siècle, on doutait encore de son existence, et les chimistes qui tentèrent de le préparer, à cette époque, n'obtinrent que des mélanges d'alcool, d'éther ordinaire et d'éther chlorhydrique.

Ce fut Gehlen qui le prépara, le premier, à l'état de pureté, en 1804, au moyen du chlorure d'étain fumant et de l'alcool.

En 1807, Thénard, sans connaître le travail de Gehlen, obtint cet éther dans un état de pureté parfaite, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool ; il étudia ses propriétés à l'état liquide et à l'état gazeux.

Éther bromhydrique. — Cet éther a été découvert, en 1827, par Sérullas. « On introduit, dit-il, dans une petite cornue tubulée 40 parties d'alcool concentré à 38 degrés, une partie de phosphore (je n'ai pas remarqué que dans ce cas un excès de phosphore eût des inconvénients) ; puis, par la tubulure, on verse par petites portions, sept à huit parties de brome. Chaque fois que le

brome vient en contact du phosphore placé sous l'alcool, il se combine rapidement avec production de chaleur ; de là, de l'acide hydro-bromique et de l'acide phosphoreux. On distille à une douce chaleur, en recevant le produit dans un petit ballon bien refroidi. La liqueur distillée étant étendue d'eau, à l'instant l'éther hydro-bromique s'en sépare et va occuper le fond. Si un peu d'acide était passé, on ajouterait à l'eau de lavage une petite quantité de potasse. »

Ether iodhydrique. — Cet éther a été découvert, en 1814, par Gay-Lussac. « J'ai fait un mélange, dit Gay-Lussac dans son *Mémoire sur l'iode*, de deux parties en volume d'alcool absolu, et d'un d'acide hydriodique coloré ayant 1.700 de densité ; j'ai ensuite distillé le mélange au bain-marie, et j'ai obtenu un liquide alcoolique, parfaitement neutre, incolore et limpide, qui, mêlé avec l'eau, s'est troublé et a laissé précipiter sous la forme de petits globules un liquide d'abord un peu laiteux, mais qui est ensuite devenu transparent ; c'est l'éther hydriodique. Ce qui n'a point passé à la distillation était de l'acide hydriodique très coloré. Ainsi dans cette expérience une portion d'alcool s'est unie à l'acide hydriodique et a formé un éther qui a passé à la distillation avec l'autre portion d'alcool, et il est resté de l'acide hydriodique très coloré, parce qu'il tenait en dissolution toute la quantité d'iode qui le colorait primitivement. Il est probable que c'est l'action de l'iode et de l'eau qui a empêché l'acide de se combiner en totalité avec l'alcool. »

Ether nitrique. — L'éther nitrique a été obtenu pour la première fois par Millon, en 1843. « L'influence que l'acide nitreux mêlé à l'acide nitrique exerce sur le mode d'oxydation des métaux, dit-il, m'a fait soupçonner que la production de l'acide nitreux pouvait également modifier l'oxydation des substances organiques par l'acide nitrique. Je suis arrivé, en effet, à changer complètement l'action de l'acide nitrique sur l'alcool, en prévenant la production de l'acide nitreux. Il suffit pour cela d'ajouter un peu de nitrate d'urée au mélange d'acide et d'alcool ; alors on obtient, à feu nu, une distillation calme et régulière, au lieu du dégagement tumultueux qui avait caractérisé jusqu'ici l'action de l'acide nitrique sur l'alcool ; et les produits nombreux parmi lesquels dominait l'éther nitreux sont remplacés par un seul produit nouveau, l'éther nitrique, qui passe dans le récipient accompagné d'eau et d'alcool. »

Ether nitreux. — L'éther nitreux était peut-être déjà connu de Paracelse ; cependant on s'accorde à reconnaître que ce fut Kunckel qui fit, le premier, mention de cet éther, en 1681, dans une de ses lettres à Voight. Cette découverte était tombé dans l'oubli, lorsque Navier en 1742, la remit en lumière et publia avec Geoffroy un procédé de préparation, qui fut modifiée en 1746 par Sébastiani.

La méthode proposée par Navier est la suivante : On met dans une forte bouteille de verre, plongeant dans l'eau, ou mieux encore entourée de glace, 12 parties d'alcool ; on y ajoute 8 parties d'acide nitrique, qu'on verse par intervalles, et en agitant chaque fois le mélange. On ferme alors la bouteille avec un bouchon de liège, qu'on y assujettit de la manière la plus solide, au moyen d'une peau dont on le recouvre. L'éther se forme peu à peu à la surface du liquide. Au bout de 5 ou 6 jours, lorsqu'on suppose qu'il y a eu production de l'éther,

on perce avec une aiguille le bouchon de liège afin de donner une issue aux gaz. On débouche alors le flacon, et après avoir versé toute la liqueur dans un entonnoir, dont on tient l'extrémité fermée avec le doigt, on laisse écouler avec précaution le liquide de la partie inférieure, en retenant l'éther.

Thénard fit le premier une étude méthodique de cet éther ; Dumas et Boullay l'analysèrent et en fixèrent la formule.

Acide éthylsulfurique (*acide sulfovinique*). Ce fut Dabit qui découvrit, en 1800, l'acide sulfovinique et les sulfovinates (voir *Théorie de l'éthérification*). En traitant les résidus de la préparation de l'éther par le carbonate de chaux ou de baryte, il obtint des sulfates solubles et des sels insolubles dans l'eau et dans l'alcool, dont il isola l'acide.

Sertuerner, en 1818, reprit cette étude et décrivit trois variétés d'acide sulfovinique. L'année suivante, Vogel obtint directement l'acide sulfovinique par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, sans passer par la préparation de l'éther; il nia l'existence de plusieurs acides sulfoviniques.

Les sulfovinates de baryte ou de chaux contiennent de l'eau de cristallisation, dont on ne peut les priver sans les décomposer. Hennel, en opérant sur le sulfovinate de potasse, qui cristallise sans eau, détermina, le premier, la formule de l'acide sulfovinique. Sérullas, Liebig et Wöhler confirmèrent ensuite les résultats annoncés par Hennel.

Ether carbonique. — Cet éther a été découvert, en 1836, par Ettling.

Ether borique et éther silicique.— Ces éthers ont été découvert, en 1846, par Ebelmen.

Ether acétique. — Ce fut le comte de Lauraguais qui reconnut, en 1759, qu'on pouvait obtenir un éther par l'action de l'acide acétique sur l'alcool. Il le préparait en distillant et cohobant à plusieurs reprise parties égales d'esprit de vin rectifié et de vinaigre radical retiré par distillation des cristaux de Vénus (acétate de cuivre). En 1790, de la Planche l'obtint au moyen de l'acétate de plomb et d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.

En 1782, Schéele ne put réussir à former l'éther acétique par le procédé de Lauraguais, très probablement parce qu'il négligea de remettre un nombre de fois suffisant l'alcool dans la cornue pour le distiller de nouveau ; il l'obtint au contraire facilement en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique au mélange. Il en conclut que la présence d'un acide minéral était nécessaire pour la production de l'éther acétique. « Pour me procurer une quantité suffisante d'acide acéteux concentré, dit-il, je le tirai de ce qu'on appelle cristaux de verdet, que je distillai une seconde fois pour le rectifier. Mon projet était de préparer et d'examiner l'éther acéteux découvert par M. le comte de Lauraguais : mais toutes mes tentatives furent inutiles ; il ne me fut pas possible d'en obtenir la moindre partie. Il en fut de même avec le vinaigre retiré de l'acétate de potasse. Il est assez singulier que la plupart des chimistes les plus modernes aient admis cette découverte comme réelle. Je fis part à M. le chevalier Bergman du peu de succès de mes expériences à ce sujet, et il me fit réponse « que M. Poerner était le seul qui ne crût pas à l'éther de M. le comte de Lauraguais, et qu'il assurait positivement qu'on n'en obtenait point par son procédé. » Quoique cela soit

très certain, j'ai néanmoins trouvé le moyen de composer un semblable éther; il ne faut qu'ajouter un peu de quelque acide minéral, et procéder ensuite à la distillation. »

Schultze, apothicaire à Kiel, répéta les expériences de Schéele, et les trouva exactes. Il en fut de même de Gehlen et de Lichtemberg qui obtinrent aussi des expériences de Schéele les résultats qu'il avait annoncés.

Ils assurèrent tous comme lui, qu'on ne pouvait pas faire directement un éther avec l'acide acétique et l'alcool, mais que par la présence de la plus petite quantité de tout autre acide quelconque, l'éther acétique se formait. Fourcroy reprit les expériences de Lauraguais relativement à l'éthérification directe de l'alcool par l'acide acétique, et vérifia leur exactitude « Schéele dit n'avoir pu réussir à préparer l'éther acétique par le vinaigre radical uni à l'alcool, et ne l'avoir obtenu qu'en ajoutant un acide minéral. M. Poerner avait déjà fait la même remarque sur la difficulté d'obtenir l'éther acétique par le procédé du citoyen Lauraguais. Cependant beaucoup de chimistes français ont exécuté ce procédé, et je puis assurer l'avoir répété moi-même avec succès, mais à la vérité je n'ai obtenu qu'une très petite quantité d'éther, en comparaison de celui que forment les acides puissants. » (Fourcroy).

En 1806, Thénard démontra que l'éther acétique peut se former directement par l'action de l'acide acétique sur l'alcool. Dumas et Boullay en établirent ensuite la constitution.

Ether formique. — Cet éther a été découvert, en 1777, par Arvidson d'Upsal; Gehlen et Buchloz étudièrent plus tard ses propriétés.

Dœbereiner le prépara, le premier, à l'état de pureté au moyen du formiate de soude, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Ether benzoïque. — L'éther benzoïque a été découvert, en 1782, par Schéele. « L'acide benzoïque ou sel de benjoin, dit-il, mêlé à l'esprit de vin ne donna point d'éther ; mais ayant distillé une partie de cet acide concret avec trois parties d'esprit de vin et demi-partie d'acide muriatique ordinaire, il passa d'abord de l'esprit de vin pur. Ayant aperçu dans la cornue deux liqueurs différentes, je changeai le récipient et je continuai la distillation ; après quoi j'obtins de l'éther dont une partie surnageait l'eau ; mais la plus grande partie allait au fond. Cet éther avait l'odeur du sel de benjoin. »

Ether oxalique — Cet éther a été découvert par Bergman.

« Pour connaître si l'acide saccharin (acide oxalique) produirait un éther, dit Bergman, j'ai fait dissoudre 2 drachmes de cristaux dans une pareille quantité d'esprit de vin rectifié, dont la pesanteur spécifique était 0,8581, et on a exposé ce mélange à un feu doux dans une petite cornue ; quand les stries huileuses ont commencé à paraître, on a changé de récipient, ce qui avait passé dans le premier n'était que de l'esprit de vin très déphlegmé du poids de $\frac{1}{2}$ drachme. La liqueur qui a passé avec les stries n'a excédé que de quelques grains le premier produit, elle était acide et a fourni des cristaux par l'évaporation ; l'affusion de l'eau de chaux y a occasionné un précipité de chaux sucrée (oxalate de chaux), et il a surnagé une légère couche d'éther qui a pris une couleur bleue en dissolvant les chaux de cuivre et d'or (l'or étant encore allé probable-

ment d'un peu de cuivre). Si c'est un véritable éther, il diffère beaucoup de l'éther ordinaire.... »

L'éther oxalique a été étudié par Thénard. Dumas et Boullay ont fixé sa constitution.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ALCOOL

ACIDE ACÉTIQUE $C^4H^4O^4$

Le vin abandonné à l'air se transforme en vinaigre ; ce fait est connu de la plus haute antiquité. Moïse parle du vinaigre, et dès le temps d'Hippocrate ce liquide était déjà employé comme médicament. Pline le considère comme un excellent condiment, propre aux assaisonnements, à la conservation des fruits et des légumes. « L'altération même du vin, dit Pline, devient un remède : le vinaigre est un excellent réfrigérant, et un résolutif non moins puissant ; aussi versé à terre, il fait effervescence. » Le vinaigre était employé comme antidote de plusieurs poisons, et particulièrement contre la morsure des serpents venimeux.

Mêlé au miel, le vinaigre constituait la boisson ordinaire des soldats romains. Ses propriétés dissolvantes étaient également connues des anciens : Tite-Live rapporte qu'Annibal, lors de son passage à travers les Alpes, l'employa pour humecter certaines roches qu'il faisait briser ensuite avec des coins de fer, et Pline nous apprend que, dans l'exploitation des mines d'or, les Romains brisaient les barrières de silex qu'ils rencontraient en creusant les galeries, au moyen du feu et du vinaigre. Mais, bien que le vinaigre et certaines de ses propriétés fussent parfaitement connus dans l'antiquité, la composition de ce liquide ne fut découverte qu'au XVIII[e] siècle.

Le vinaigre n'est que de l'acide acétique impur en dissolution dans l'eau. Les alchimistes le séparèrent des impuretés qui l'accompagnent ; Geber, en effet, dans son traité *De investigatione magistorii*, dit expressément qu'on le purifie et qu'on l'améliore par la distillation.

Basile Valentin, au XV[e] siècle, obtint de l'acide acétique plus concentré, ou vinaigre radical, par la distillation du verdet.

Stahl indique différents procédés pour préparer l'acide acétique concentré ; en 1697, il soumit l'acide faible à des congélations successives, puis, décantant la partie restée liquide, il la trouva beaucoup plus riche en acide. En 1702, dans son *Specimen Becherianum*, il décrivit un nouveau mode de concentration qui consistait à saturer l'acide par un alcali, à évaporer à sec et à distiller le résidu avec de l'acide sulfurique.

Il remarqua, en 1723, que l'acide sulfurique donne un produit semblable par sa réaction sur le sucre de plomb (acétate de plomb), et que l'acide acétique est inflammable.

En 1759, de Lauraguais trouva que l'acide concentré est susceptible de cristalliser ; à cet état, on lui donna le nom de *vinaigre glacial*.

De Courtenvaux, en 1762, fit des expériences sur la concentration, l'inflammabilité et la congélation de l'acide acétique. Il remarqua qu'en ménageant le feu, il était possible de séparer des produits dont les propriétés étaient très différentes ; de sept portions qu'il obtint ainsi successivement, les premières étaient incolores, il n'y avait entre elles qu'une gradation très sensible d'acidité, elles étaient proportionnellement plus pesantes et exigeaient d'autant plus d'alcali pour leur saturation ; mais la dernière liqueur se trouva colorée en beau vert, elle était moins pesante quoique plus acide ; elle était la seule inflammable. Cette dernière liqueur présenta le phénomène de la cristallisation, surtout après avoir été rectifiée sur un feu doux, rectification qui la débarrassa de sa coloration et augmenta sa concentration ; elle cristallisa dans le récipient sous forme de grandes lames et en aiguilles.

Westendorff, en 1772, substitua l'acétate de soude à l'acétate de potasse dans la préparation de l'acide acétique.

En 1789, Lowitz indiqua un procédé de concentration de l'acide acétique, qui consistait à humecter du charbon de bois en poudre avec l'acide faible, puis à chauffer à 100° ; l'eau passe d'abord, mais en élevant la température, il distille un acide concentré ; par des rectifications réitérées sur le charbon, on finit par obtenir un acide cristallisable par le refroidissement.

La production de l'acide acétique par la distillation du bois et d'autres fibres végétales est fort ancienne, car Glauber, dans son *Furni novi philosophici*, dit que le vinaigre du bois est une substance déjà bien connue de son temps, ne différant pas beaucoup du vinaigre ordinaire, et qu'on rend aussi bonne que lui par la distillation ; pour ces motifs, on la désignait sous le nom *acetum lignorum* (Riban).

Boyle identifia, d'une façon plus explicite, l'acide de bois avec celui du vinaigre. Ayant obtenu, par la distillation du bois, de l'alcool et du vinaigre mélangés ensemble dans le récipient, il les sépara par une nouvelle distillation, à une température ménagée, de façon à ne laisser passer que l'alcool. Mais comme par ce procédé, l'esprit de bois contenait toujours un peu de vinaigre, il traita le liquide par de la chaux : l'acide se combina à la chaux ; par une dernière distillation il obtint de l'esprit de bois seul. « En chauffant fortement, dit Boyle, cette chaux saturée par l'acide, on obtient (par la distillation) un esprit très rouge, d'une odeur très pénétrante, d'une saveur excessivement piquante, et qui diffère entièrement de celle des autres liquides acides. C'est ce que quelques chimistes ont appelé *teinture de corail*. En poussant la distillation du bois aussi loin que possible, on remarque que la liqueur qui passe dans le récipient n'est plus incolore, mais d'un beau jaune, d'une odeur très forte, d'une saveur plus acide que l'esprit de vinaigre, et qu'elle possède toutes les propriétés dissolvantes des acides. Ne sachant trop me rendre compte de son origine, je l'ai nommée *acetum radicatum*. »

Il montra que l'acide ainsi obtenu décomposait les carbonates alcalins avec effervescence, qu'il dissolvait le corail et qu'il se combinait avec le plomb calciné (oxyde) pour former le sucre de Saturne.

Enfin, vers 1800, Fourcroy et Vauquelin montrèrent que l'acide pyroligneux, obtenu par la distillation sèche du bois, du sucre, de la gomme, n'était que de l'acide acétique souillé de matières empyreumatiques.

Jusqu'en 1785, l'acide provenant soit de la distillation de l'acétate de cuivre, soit de la distillation du bois, était désigné sous le nom d'acide acéteux ; seulement celui qui provenait de l'acétate de cuivre était considéré comme plus concentré. Mais à cette époque, Berthollet publia ses expériences sur cet acide, et annonça que le vinaigre radical était plus oxygéné que l'acide acéteux ordinaire, qu'il en différait par sa saveur, son odeur, ses affinités pour d'autres corps, et les composés qu'il forme avec eux. Ayant observé que, dans la préparation de cet acide par la distillation de l'acétate de cuivre, la poudre qui reste dans la cornue consiste principalement en cuivre métallique, il supposa que l'acide acétique avait donné du phlogistique au cuivre, et en avait reçu de l'oxygène. Mais lorsque la théorie du phlogistique fut battue en brèches, l'explication de Berthollet reçut quelques modifications. On conclut alors que, pendant la distillation, l'acide enlevait à l'oxyde de cuivre son oxygène, qu'il s'y combinait, et que, par conséquent, le vinaigre radical était l'acide acéteux combiné avec une dose additionnelle d'oxygène. C'est pour cette raison qu'on lui donna le nom d'*acide acétique*.

L'opinion de Berthollet fut généralement adoptée par les chimistes. Cependant Adet, en rendant compte, en 1798, du travail qu'il avait entrepris sur l'acide acétique, observa que le produit de la distillation de l'acétate de cuivre n'est pas seulement de l'acide acétique et de l'eau, mais que cette opération fournit aussi de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, et que le résidu qui reste dans la cornue consiste en cuivre et en charbon. Il trouva, en outre, que l'acide acéteux distillé avec un corps oxydant, comme le peroxyde de manganèse, ne lui prend pas d'oxygène, et que l'action des acides acéteux et acétique sur les métaux est exactement la même. Il conclut de ses expériences que l'acide acéteux et l'acide acétique ne diffèrent l'un de l'autre que par leur degré de concentration.

Les conclusions d'Adet parurent hasardées, et on regarda son opinion comme trop précipitamment émise, parce qu'il n'avait ni répété ni refuté les expériences de Berthollet, et qu'il ne rendait pas compte de la différence d'odeur et de saveur de ces deux acides. Chaptal combattit les conclusions d'Adet et essaya de démontrer que ces deux acides, même ramenés au même degré de concentration, possèdent des propriétés différentes. Il soumit l'un et l'autre de ces acides à la distillation en présence de l'acide sulfurique, et crut pouvoir en conclure, d'après la quantité de charbon qui resta dans la cornue après l'opération, que l'acide acéteux contenait moins de carbone que l'acide acétique.

En 1800, Dabit publia une nouvelle série d'expériences dont les résultats parurent lui prouver que l'acide acétique contenait plus d'oxygène que l'acide acéteux. Par la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide sulfurique, il obtenait de l'acide acétique ; au contraire, en substituant à l'acide sulfurique de l'acide chlorhydrique, il avait comme produit de l'acide acéteux. Mais en ajoutant à ce dernier mélange une petite quantité de bioxyde de manganèse, il

recueillait de l'acide acétique. Dans aucun cas, il ne remarqua un dégagement d'acide carbonique.

Ce fut Darracq qui leva tous les doutes à ce sujet; après avoir répété les expériences d'Adet, qu'il trouva parfaitement exactes, il en fit de nouvelles, imaginées par lui précisément pour mettre hors de doute le point en litige, et toutes lui prouvèrent que les acides acéteux et acétique renferment exactement la même proportion d'oxygène. Il essaya ensuite de vérifier l'opinion de Chaptal, relativement à la quantité de carbone contenue dans chacun de ces acides. Il constata, qu'après avoir combiné avec la potasse ou la soude, des quantités égales d'acide acéteux et d'acide acétique, si on distille après dessiccation les sels qui en résultent, on obtient exactement la même quantité de charbon et la même quantité d'autres produits. En outre, les deux acides, ramenés au même degré de concentration, donnent des sels identiques lorsqu'on les combine avec les bases alcalines et terreuses. Enfin, l'acide acéteux devient, par degrés, acide acétique lorsqu'on le distille, à plusieurs reprises, sur du chlorure de calcium ; et, dans ce cas, il ne se dégage aucun gaz. Par conséquent, il y a identité parfaite entre les deux acides ; les différences que l'on remarque dans leurs propriétés ne sont dues qu'à des degrés d'hydratation différents.

Proust, qui ne connaissait pas les mémoires de Darracq, obtint des résultats semblables dans ses expériences sur l'acide acétique.

L'acide acéteux et l'acide acétique sont donc identiques; la dénomination d'acide acéteux disparut, par conséquent, de la nomenclature, conformément aux règles indiquées par celle-ci en présence d'un acide unique.

Lavoisier avait annoncé déjà depuis longtemps (vers 1784) que l'acide acétique était formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qu'il résultait de l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin. « La fermentation acéteuse, dit-il dans son *Traité élémentaire de chimie*, n'est autre chose que l'acidification du vin qui se fait à l'air libre par l'absorption de l'oxygène. L'acide qui en résulte est l'acide acéteux, vulgairement appelé vinaigre : il est composé d'une proportion qui n'a point encore été déterminée, d'hydrogène et de carbone combinés ensemble, et portés à l'état d'acide par l'oxygène. Le vinaigre étant un acide, l'analogie conduisait seule à conclure qu'il contenait de l'oxygène ; mais cette vérité est prouvée de plus par des expériences directes. Premièrement le vin ne peut se convertir en vinaigre qu'autant qu'il a le contact de l'air, et qu'autant que cet air contient du gaz oxygène. Secondement cette opération est accompagnée d'une diminution du volume de l'air dans lequel elle se fait, et cette diminution de volume est occasionnée par l'absorption du gaz oxygène. Troisièmement on peut transformer le vin en vinaigre en l'oxygénant par quelqu'autre moyen que ce soit. »

Huggins fit les premières tentatives pour déterminer la composition pondérale de l'acide acétique, sans arriver à un résultat satisfaisant. Gay-Lussac et Thénard, en brûlant l'acétate de baryte par le chlorate de potasse, convertirent ce sel en eau, acide carbonique et baryte, et donnèrent approximativement la composition de cet acide. Mais ce fut Berzélius qui, en 1814, établit d'une façon rigoureuse la composition centésimale et le poids moléculaire de l'acide acétique.

De Saussure, vers la même époque, ayant déterminé la composition de l'alcool, il fut possible d'expliquer la transformation de celui-ci en acide acétique. Döbereiner prouva ensuite que, dans l'acétification il ne se produit que de l'acide acétique et de l'eau, et détermina la quantité d'oxygène nécessaire à la réaction.

Fabrication du vinaigre. — Le vin, la bière, etc., s'aigrissant assez rapidement à l'air, il a suffit pendant longtemps, pour préparer le vinaigre, d'abandonner ces liquides dans un endroit quelconque. Jusqu'au moment où M. Pasteur fit connaître une méthode rationnelle de préparation, tous les perfectionnements apportés au procédé primitif avaient surtout pour but d'abréger l'opération. « Boerhaave décrit, dans ses *Eléments de chimie*, dit Macquer, un travail qui paraît très bien entendu pour faire le vinaigre. Cette méthode consiste à mettre le vin, à moitié gâté et tournant déjà, dans deux cuves placées verticalement sur un de leurs fonds, et ouvertes supérieurement. A un pied au-dessus du fond de ces cuves, est établie une espèce de claie sur laquelle on met un lit de branches de vignes vertes, et par dessus des rafles de raisin jusqu'au haut de la cuve ; on distribue le vin dans ces deux cuves, de manière que l'une en est totalement remplie, et que l'autre ne l'est qu'à moitié. Vers le second ou troisième jour, la fermentation commence dans la cuve demi-pleine : on la laisse aller pendant 24 heures, après quoi on remplit cette cuve avec de la liqueur de la cuve pleine ; et on répète ce changement toutes les 24 heures, jusqu'à ce que la fermentation soit achevée, ce que l'on reconnaît à la cessation du mouvement dans la cuve demi-pleine ; car c'est dans cette dernière que se fait principalement la fermentation. Comme le défaut d'air la fait cesser presque totalement dans la cuve pleine, on interrompt, par cette manœuvre, la fermentation qui ne se fait à proprement parler, que de deux jours l'un, et on l'empêche de s'emporter trop loin, quoiqu'on la mène d'ailleurs avec l'activité qui lui est favorable. La fermentation du vinaigre, conduite de cette manière, dure environ quinze jours en France, pendant l'été ; mais lorsque la chaleur est très grande, comme au 25e degré du thermomètre de M. de Réaumur, et au-delà, on fait de douze en douze heures, le changement d'une cuve à l'autre, dont nous avons parlé. On trouve dans le Dictionnaire portatif des arts et métiers, une autre méthode des vinaigriers de Paris, par laquelle ils font un assez bon vinaigre tiré de la lie des vins. Cette méthode consiste à exprimer d'abord, par le moyen de la presse, tout le vin qui peut être contenu dans les lies ; ils mettent ensuite ce vin dans de grands tonneaux d'environ un muid et demi, dont ils laissent le bondon ouvert ; ils placent ces tonneaux dans un endroit chaud et laissent faire la fermentation, en ayant attention de la ralentir de temps en temps par une nouvelle addition de vin quand elle va trop vite. Ce procédé se rapporte assez, comme on le voit, au précédent.

« Les phénomènes qui accompagnent la fermentation acéteuse sont assez semblables à ceux de la fermentation spiritueuse ; il y a dans l'une et dans l'autre un mouvement intestin, un gonflement, un frémissement et bouillonnement. On remarque cependant des différences essentielles entre ces deux fermentations ; car, sans compter le produit qui est totalement différent, on a observé que la chaleur de la fermentation acide est beaucoup plus forte que celle de la spiritueuse, cette dernière étant à peine sensible : en second lieu, il est à croire que

la vapeur qui s'exhale du vinaigre en fermentation n'est pas meurtrière comme celle du vin, du moins aucune observation n'atteste qu'elle ait eu d'aussi mauvais effets ; au contraire, il paraît constant que la fermentation acéteuse absorbe plutôt de l'air, que de laisser échapper quelque gaz dangereux.... »

Nous avons vu précédemment que Lavoisier expliqua la transformation de l'alcool en vinaigre par une oxygénation. Döbereiner démontra plus tard que la vapeur d'alcool mélangé à l'oxygène de l'air s'acidifie en se transformant en acide acétique, surtout en présence d'un corps poreux (noir de platine, charbon, copeaux de bois, etc.). C'est sur cette idée qu'est fondé le procédé d'acétification rapide proposé, en 1823, par Schülzenbach et encore suivi en Allemagne. Döbereiner croyait avoir établi ainsi la véritable théorie du phénomène.

La formation du vinaigre, comme l'a démontré M. Pasteur, est toujours précédée, sans aucune exception, du développement à la surface du vin, d'une petite plante, le *mycoderma aceti*, connue vulgairement sous le nom de *fleur* ou *mère* du vinaigre. « Toutes les fois, dit cet éminent chimiste, que du vin se transforme en vinaigre, c'est par l'action d'un voile de *mycoderma aceti* développé à sa surface. Il n'existe pas, selon moi, dans un pays quelconque, une goutte de vin aigri spontanément, au contact de l'air, sans que le *mycoderma aceti* n'ait été présent, au préalable. Ce petit végétal microscopique a la faculté de condenser l'oxygène de l'air à la manière du noir de platine ou des globules du sang, et de porter cet oxygène sur les matières sous-jacentes ». C'est donc ce petit champignon, d'un millième de millimètre environ, qui forme une pellicule mince dans les vases où prend naissance le vinaigre ; il jouit de la singulière propriété d'absorber et de condenser des quantités considérables d'oxygène et de fixer ensuite ce gaz sur l'alcool, ce qui transforme cette substance en acide acétique.

Dans le midi de la France, en Espagne et en Italie, on prépare le vinaigre au moyen de la couche superficielle du marc de raisin, qu'on recueille dans les cuves de fermentation. Il suffit de presser le marc pour en obtenir le vinaigre qui s'est formé par l'oxydation de l'alcool fourni par le vin, sous l'influence d'une chaleur modérée et d'une surface très étendue offerte à l'action de l'air.

A Orléans, pour préparer le vinaigre, on place dans un cellier, dont la température peut être maintenue entre 25 et 30° au moyen de poêles, des futailles ordinaires à vin, contenant 230 litres environ, disposées horizontalement sur trois étages de manière à économiser la place. Leur fond supérieur est percé de deux ouvertures : l'une destinée à l'introduction du liquide, et l'autre au dégagement de l'air. On remplit ces tonneaux jusqu'au tiers de leur capacité de vinaigre bouillant, auquel on ajoute 10 litres de vin parfaitement clair, et que l'on a filtré au préalable, si on a jugé cette opération nécessaire, sur des copeaux de hêtre bien tassés. On laisse reposer pendant huit jours, puis on ajoute 10 autres litres de vin, on laisse reposer de nouveau et on fait deux nouvelles additions de 10 litres chacune, au bout du même laps de temps. Huit jours après la dernière addition, tout le vin est transformé en vinaigre ; on soutire alors 40 litres, et on recommence les additions de vin aux mêmes intervalles de temps. Les vins trop jeunes, ceux qui ont moins d'un an, s'acidifient lentement ; les vins trop riches en alcool sont d'un travail difficile, aussi a-t-on soin de les étendre de façon à ce qu'il ne ren-

ferment pas plus de 10 p. 100 d'alcool en volume ; le vin blanc s'acidifie plus facilement que le vin rouge.

Cette fabrication, qui a l'inconvénient d'être continue, quel que soit le prix ou la qualité du vin, donne cependant le meilleur vinaigre, parce que, suivant M. Pasteur, n'étant pas exposé à une évaporation incessante, il peut conserver les principes volatils du vin, tandis que ceux-ci se dissipent dans les autres procédée de fabrication.

Cette méthode est fort longue, mais M. Pasteur l'a rendue plus rapide en opérant ainsi qu'il suit :

On prend des cuves en bois peu profondes, munies d'un couvercle et percées à leur extrémités de petites ouvertures permettant la circulation de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène nécessaire à l'acétification. Dans chacune de ces cuves, on met une certaine quantité de vinaigre, puis le vin à acétifier ; on sème alors à la surface du liquide, à l'aide d'une baguette verre, le *mycoderma*, qu'on prend dans une cuve en cours d'acétification. Celui-ci s'étend bientôt et forme un voile qui recouvre le liquide entièrement, et, au bout de quelques jours, tout l'alcool du vin est changé en acide acétique.

Après chaque opération, on nettoie la cuve et on verse de nouveau liquide à l'aide de tubes en gutta-percha fixés sur le fond de la cuve et percés latéralement de petits trous, de façon à éviter la rupture du voile mycodermique. Ce procédé est trois ou quatre fois plus rapide que la méthode ordinaire ; en outre, il évite la production des *anguillules* du vinaigre, qui a souvent lieu dans cette méthode et qui est cause quelquefois de l'arrêt de l'acétification, parce qu'il permet, étant intermittent, de laver les cuves après chaque opération. M. Pasteur a observé que, lorsque ces anguillules se produisent, elles envahissent toutes les couches supérieures du liquide, absorbent l'oxygène et n'en laissent pas au mycoderme, dont les germes éprouvent, par conséquent, les plus grandes difficultés à se développer.

CHLORURE D'ACÉTYLE $C^4H^3ClO^2$

Le chlorure d'acétyle a été découvert par Gerhardt, en 1852.

« On doit à M. Cahours, dit Gerhardt dans ses *Recherches sur les acides organiques anhydres*, un excellent procédé pour préparer les chlorures de plusieurs acides organiques : il consiste à traiter ceux-ci par le perchlorure de phosphore, et à séparer par la distillation les chlorures en question de l'oxychlorure de phosphore produit en même temps. Cette méthode, toutefois, n'est applicable que dans le cas où le chlorure cherché présente un point d'ébullition de beaucoup supérieur au point d'ébullition de l'oxychlorure de phosphore : elle est fort avantageuse pour les acides benzoïque, cuminique, cinnamique, etc., dont les chlorures n'entrent en ébullition que vers 200° et même au-dessus, température assez élevée pour qu'on puisse toujours purifier le produit de l'oxychlorure

de phosphore, qui bout à 110°. Mais lorsqu'il s'agit de chlorures plus volatils, il est presque impossible de les avoir, par ce procédé, exempts d'oxychlorure de phosphore.

« D'ailleurs, l'action que le perchlorure de phosphore exerce sur les acides organiques, n'est pas simplement une double décomposition : elle se compose à la vérité de deux actions successives, ainsi que l'atteste le dégagement simultané du gaz chlorhydrique.

« Voici, en effet, comment on peut formuler la décomposition de l'acide benzoïque :

$$C^7H^6O^2 + PCl^3 = C^7H^6OCl^2 + POCl^3$$

$$C^8H^6OCl^2 = HCl + C^7H^5OCl$$

chlorure de benzoïle.

« Il semble d'abord se former un chlorhydrate de chlorure, lequel se dédouble presque aussitôt en acide chlorhydrique et en chlorure.

« Par une série de considérations que j'exposerai ailleurs, j'ai été conduit à penser que l'oxychlorure de phosphore, et non le perchlorure, est à l'acide phosphorique ce que le chlorure de benzoïle est à l'acide benzoïque ; que, par conséquent, l'oxychlorure de phosphore est le véritable *chlorure de phosphoryle*, et qu'il doit faire la double décomposition avec les sels des acides organiques, de manière à donner les chlorures correspondants. C'est, en effet, ce qui a lieu, ainsi que le démontre l'expérience.........

« On prépare aisément le chlorure acétique, en introduisant dans une cornue tubulée de l'acétate de potasse fondu, et en y faisant arriver de l'oxychlorure de phosphore ; la réaction est très vive, et le mélange s'échauffe assez pour qu'on n'ait pas besoin de chaleur extérieure. On fait bien de refroidir le récipient où l'on recueille le produit de la distillation ; il convient aussi de ne faire arriver l'oxychlorure que goutte à goutte, à l'aide d'un tube effilé fixé dans le bouchon que porte la tubulure de la cornue. Une ou deux rectifications sur de l'acétate de potasse légèrement chauffé à l'aide d'un ou deux petits charbons, suffisent pour débarrasser le produit de l'oxychlorure de phosphore qu'il aurait entraîner ; finalement on rectifie le produit en y maintenant un thermomètre, et l'on recueille le liquide qui passe à 55°. »

ACÉTAMIDE $C^4H^2O^2.AzH^3$

L'acétamide a été découverte, en 1847, par Dumas, Leblanc et Malaguti, en chauffant en vase clos à 130° de l'ammoniaque aqueuse avec de l'éther acétique. Après avoir chassé par la distillation l'excès d'ammoniaque, l'eau et l'alcool, ils recueillirent l'acétamide, qui passa au-dessus de 200° sous forme d'une huile incolore et qui se concréta par le refroidissement.

ALDÉHYDE $C^4H^4O^2$

L'aldéhyde a été obtenu à l'état impur par Döbereiner, en 1821.

Liebig, en 1835, étudia et analysa ce composé qui dérive de l'alcool par soustraction d'hydrogène. « Il résultait, dit Liebig, de mes recherches sur l'éther oxygéné de Döbereiner, que le liquide obtenu par la distillation de l'alcool avec du manganèse et de l'acide sulfurique, renferme un corps volatil, remarquable par son odeur suffocante et par un produit brun résineux qu'il fournit lorsqu'on le traite par la potasse. J'avais tout lieu de croire que la même substance serait produite par l'action de l'acide nitrique et du chlore sur l'alcool ; mais ce n'est que depuis peu, qu'éclairé par une observation de Döbereiner, que je suis parvenu à l'isoler. » Liebig donna à ce nouveau corps le nom d'aldéhyde, mot provenant de *alcool dehydrogenatus*.

ACÉTONE $C^6H^6O^2$

L'acétone a été remarqué, en 1754, par Courtenvaux. Derosne le considéra comme un éther, et lui donna le nom d'éther pyro-acétique. Il fut distingué de ce groupe de corps par Chenevix, en 1809. « Dans un travail de M. le marquis de Courtenvaux, dit ce dernier, fait dans l'année 1754, il est dit que la première portion qui passe dans la distillation de l'acétate de cuivre, n'est point inflammable ; et que malgré qu'elle soit plus pesante que les dernières, elle est réellement moins acide. Ceci est parfaitement d'accord avec mes résultats. Il est dit, en outre, dans le même ouvrage, et d'autres chimistes l'ont remarqué, que la dernière partie s'enflamme facilement. L'odeur des dernières portions est plus piquante que celle des premières. Toutes ces apparences dépendent d'une liqueur spiritueuse, très légère, très inflammable et très piquante qui se forme à la fin de la distillation de l'acétate de cuivre. MM. Derosne lui ont donné le nom d'éther pyro-acétique. Il me semble que c'est trop le définir que de le nommer éther, et je l'ai appelé plus généralement esprit pyro-acétique. »

Dumas a fixé la composition de l'acétone ; mais sa fonction aldéhydique n'est bien connue que depuis les travaux de M. Chancel et ceux de M. Friedel.

ALDOL. $C^8H^8O^4$

Ce corps a été découvert par Wurtz ; il lui donna ce nom, parce qu'il présente à la fois les propriétés d'un aldéhyde et d'un alcool.

RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS

Il existe un grand nombre de composés artificiels renfermant des métaux associés au carbone et à l'hydrogène ; on leur a donné le nom de *radicaux métalliques composés* ou de *radicaux organo-métalliques*. On les a désigné ainsi parce que beaucoup d'entre eux jouent dans leurs réactions un rôle analogue à celui des métaux simples qui entrent dans leur constitution. Tel est par exemple, le stannéthyle C^4H^5Sn, corps comparable à l'étain. Il forme, en effet, un oxyde salifiable, un sulfure, un chlorure, etc. tous dérivés assimilables aux composés formés par l'étain, aussi bien par leurs formules que par leurs propriétés (Berthelot).

Sn^2 $(C^4H^5Sn)^2$
Sn^2O^2 $(C^4H^5Sn)^2O^2$ $(C^4H^5Sn)^2O^2, S^2O^6$
Sn^2S^2 $(C^4H^5Sn)^2S^2$
Sn^2Cl^2 $(C^4H^5Sn)^2Cl^2$

Mais les métaux ne sont pas seuls susceptibles de donner des composés complexes jouant le rôle de corps simple : l'arsenic, le phosphore, le silicium fournissent des composés analogues.

« Ce n'est pas sans difficulté, dit M. Chastaing, qu'on est arrivé à se faire une idée exacte de ce que sont ces radicaux : leur instabilité, la variété des combinaisons étaient autant d'obstacles qui déroutaient ceux qui les premiers étudièrent cette délicate et intéressante question.

« Cependant, on possédait déjà un fait important : Gay-Lussac avait découvert le cyanogène. Cette découverte, qui à elle seule suffirait à immortaliser Gay-Lussac, et qui permet de dire qu'il fut à la chimie organique ce que Lavoisier fut à la chimie minérale ; cette découverte qui permet d'affirmer que la chimie, considérée dans ses origines, est en entier une science française, avait préparé les esprits : on pouvait s'attendre à retrouver des corps complexes qui, comme le cyanogène, joueraient le rôle de corps simples.

« Cette découverte du cyanogène conduisit donc à supposer dans les différents composés organiques l'existence du méthyle, de l'éthyle, du benzoyle, etc. Mais de tels corps n'ont point d'existence réelle : il est commode d'employer ces expressions tout en n'oubliant point que les composés qu'elles représentent n'existent pas ».

Le premier radical métallique composé fut obtenu, en 1760, par Cadet en distillant un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse ; mais le liquide ainsi obtenu n'était qu'un mélange. « Cadet, dit Thénard, trouva cette liqueur, il y a près d'un demi-siècle, en s'occupant de recherches sur l'arsenic. Il la désigna d'abord par sa propriété de fumer ; mais bientôt à cette découverte on attacha le nom de son auteur, comme à toutes celles qui se faisaient à cette époque. Toute vicieuse que soit cette dénomination, qui ne donne qu'une idée fort inexacte du composé qu'elle représente, elle fut néanmoins admise par les créateurs de la

nomenclature méthodique. Ils ne purent la rectifier, puisqu'alors on ne connaissait point la nature intime de cette substance ; et aujourd'hui même encore nous sommes si peu avancés à cet égard, qu'on ne saurait véritablement lui assigner de nom fondé sur ses principes constituants. »

En 1842, Bunsen montra que ce liquide est un mélange de cadodyle et d'oxyde de cadodyle ; il isola, à la même époque, le cadodyle ; c'est donc ce chimiste qui obtint véritablement le premier radical métallique composé. Il montra que ce composé était capable de s'unir directement au chlore, au brome, à l'oxygène, etc.

« Ce travail, dit Bunsen dans ses *Recherches sur la série du cadodyle*, a pour objet de tracer l'histoire des nombreux composés qui dérivent de la composition de l'alcarsine (oxyde de cadodyle) ; ces produits, remarquables par la singularité de leur constitution, nous offrent les termes d'une série aussi nouvelle qu'étendue et qui paraîtra peut-être digne d'intérêt pour la connaissance de lois qui régissent les combinaisons dans la chimie organique.

« Les rapports simples qui existent entre ces différents termes apparaissent comme l'expression pure et simple des faits d'observation ; ces résultats nous conduisent à établir entre ces composés et les éléments inorganiques une analogie tellement frappante, que tout point de vue étranger à cette assimilation semblera devoir être exclu. Un coup d'œil d'œil jeté sur cette classe de matières nous fait reconnaître dans tous les produits, comme partie intégrante, un terme invariable dont la composition est représentée par la formule :

$$C^4H^{12}As^2 = Kd.$$

« Les éléments qui constituent ce terme, unis par une affinité spéciale, refusent de se dissocier dans la plupart des réactions qui caractérisent la nouvelle série de composés ; ils forment par leur union l'une de ces unités d'ordre supérieur que nous nommons radicaux organiques : semblables aux chiffres de notre système de numération, ils occupent leur rang dans les combinaisons des éléments chimiques sans cesser d'obéir à la loi d'unité qui a précédé à leur agrégation. Les affinités puissantes dont ce radical se montre doué, la facilité avec laquelle il se transporte de toutes pièces dans les combinaisons, les rapports multiples qui président à son union avec les métalloïdes, le rôle électro-chimique de ses composés ; tout nous offre ici, entre les lois de la chimie organique et celle de la chimie minérale, un accord qui ne saurait être sans influence sur les vues générales d'une science qui ne soutient ses arguments que par les armes de l'analogie ».

Bunsen considéra les différents composés cadodyliques comme le résultat de la combinaison du corps K*d* fonctionnant comme corps simple. On avait ainsi :

Cadodyle libre	Kd
Oxyde de cadodyle	KdO
Bioxyde —	KdO^2
Chlorure —	$KdCl$
Acide cadodylique	$KdHO^4$
Cadodylates	$KdMO^4$
etc.	

Frankland, en 1849, indiqua une méthode générale pour produire les com sés organo-métalliques ; ce procédé consiste à faire réagir certains métaux les éthers iodhydriques, sous l'influence de la chaleur et de la lumière solair obtint le stannéthyle et ses composés, le zincométhyle, le zinkéthyle, le zi myle, le mercurométhyle et l'iodure de mercurométhyle, le stibéthine. Il éc l'hypothèse que Kolbe avait énoncée relativement à la constitution du cado et que l'on pourrait évidemment appliquer à tous les radicaux renfermant métaux.

Cette hypothèse consistait à envisager ces radicaux comme des combinai conjuguées de radicaux alcooliques avec des métaux.

Elle serait représentée par les formules suivantes :

Cadodyle	$(C^2H^3)^2 As$
Oxyde de cadodyle	$(C^2H^3)^2 AsO$
Acide cadodylique	$(C^2H^3)^2 AsO^3$
Stannméthyle	(C^2H^3) Sn
Stannéthyle	(C^4H^5) Sn
Zincométhyle	(C^2H^3) Zn
Stibéthine (stybéthyle)	$(C^4H^5)^3 Sb$
etc.	

Frankland préféra rattacher les combinaisons dont il s'agit à certains ty inorganiques, dont ils dériveraient par substitution. Il nous suffira, pour fa comprendre sa pensée, de transcrire le tableau qu'il donne dans son Mémoir

Types inorganiques.		Dérivés organiques renfermant des métaux		
As	S S	As	C^2H^3 C^2H^3	Cadodyle.
As	O O O	As	C^2H^3 C^2H^3 O	Oxyde de cadodyle.
As	O O O O O	As	C^2H^3 C^2H^3 O O O	Acide cadodylique.
Zn	O	Zn	(C^2H^3)	Zincométhyle.
Zx	O O^x	Zn	C^2H^3 O^x	Oxyde de zincométhyl
Sb	O O O	Sb	C^4H^5 C^4H^5 C^4H^5	Stibéthine.
Sb	O O O O O	Sb	C^4H^5 C^4H^5 C^4H^5 O O	Oxyde de stibéthine.

Sb	$\begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \\ O \end{cases}$	*Sb*	$\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ O \end{cases}$	Oxyde de stibéthylium.
Sn	O	*Sn*	(C^4H^5)	stannéthyle.
Sn	$\begin{cases} O \\ O \end{cases}$	*Sn*	$\begin{cases} C^4H^5 \\ O \end{cases}$	Oxyde de stannéthyle.
Hg	$\begin{cases} I \\ I \end{cases}$	*Hg*	$\begin{cases} C^2H^3 \\ I \end{cases}$	iodure de mercurométhyle

En 1858, M. Baeyer, par ses recherches sur les dérivés du cadodyle, donna un caractère plus précis à la théorie des radicaux. Il réussit, en effet, à transformer le cadodyle en éther méthylchlorhydrique et à séparer en même temps l'arsenic à l'état de chlorure. Pour arriver à ce résultat, il faut d'abord préparer du chlorure de cadodyle, puis transformer celui-ci en éther méthylchlorhydrique et chlorure d'arsenmonométhyle, susceptible de fixer du chlore pour donner du tétrachlorure d'arsenmonométhyle, ce dernier corps étant lui-même transformé finalement en chlolure d'arsenic et éther méthylchlorhydrique, on a :

$$(C^2H^3)^2AsCl^3 = C^2H^3Cl + (C^2H^3)AsCl^2$$
$$(C^2H^3)\ AsCl^2 + Cl^2 = (C^2H^3)AsCl^4$$
$$(C^2H^3)\ AsCl^4 = C^2H^3Cl + AsCl^3.$$

« La cadodyle, dit M. Chastaing, peut donc absorber des quantités croissantes de chlore, jusqu'à ce qu'on soit parvenu finalement au terme $As\ (C^2H^3)^2Cl^3$.

« Le brome et l'iode, d'après les expériences de M. Cahours, donnent les mêmes résultats. Mais le groupement saturé, groupement limite, présente une grande instabilité et tend à se scinder sous l'influence de la chaleur pour revenir au groupement plus fixe AsX^3.

« Ainsi $As(C^2H^3)^2Cl^3$ devient, sous l'influence de la chaleur :

$$C^4H^3Cl + As(C^2H^3)Cl^2.$$

Cette tendance vers le terme stable AsX^3 est révélé encore par l'action de l'iode sur le cadodyle : cinq équivalents d'iode agissant sur le cadodyle, avec l'aide de la chaleur, en éliminent tout le méthyle à l'état d'éther méthyliodhydrique, en même temps que se forme de l'iodure d'arsenic, composé de la forme AsX^3 :

$$As(C^2H^3)^2 + 5I = 2(C^2H^3I) + AsI^3$$
$$\text{ou plutôt } [As(C^2H^3)^2]^2 + 5I^2 = 4(C^2H^3I) + 2AsI^3.$$

« Quant à la fixation de différents radicaux alcooliques sur un même équivalent d'arsenic, ce que l'on sait aujourd'hui des bases ammoniacales ou amines permet d'en prévoir la possibilité.

« Les premiers travaux entrepris sur les phosphines datent de 1846 ; ils ont été faits par le baron Paul Thénard. C'est en traitant le phosphure de calcium, chauffé entre 180 et 300°, par un grand excès de chlorure de méthylène, qu'il obtint divers composés phosphorés de la série méthylique. Il considéra les produits obtenus comme des combinaisons de méthylène avec les divers phos-

phures d'hydrogène, solide, liquide ou gazeux, et rapprocha ces composés de ceux déjà connus de l'arsenic ; en outre, il invoqua la possibilité de combinaisons azotées semblables.

« Ces études, pendant près de dix ans, restèrent sans écho en France, ce qui s'explique, car les travaux de M. Wurtz sur les ammoniaques composées n'avaient pas encore paru.

« Ce furent MM. Cahours et Hofmann qui, dans un mémorable rapport présenté à l'Académie des sciences en 1857, enrichirent l'étude des phosphines de faits très importants. Ils utilisèrent pour leur préparation non plus les phosphures alcalins, mais un radical organo-métallique, par exemple le zinc-méthyle, qui, traité par le trichlorure de phosphore, donne une phosphine méthylique tertiaire $(C^2H^3)^3P$ et un phosphonium quaternaire.

« C'est en 1871 seulement que Hofmann donna le mode de préparation des phosphines primaires et secondaires. Il fit réagir un éther iodhydrique sur l'iodure de phosphonium en présence d'oxyde de zinc. Il se forme une phosphine primaire et une phosphine secondaire :

$$2(PH^3,HI) + 2RI + Zn^2O^2 = 2[RH^2P,HI] + Zn^2I^2 + H^2O^2$$
$$PH^3,HI + 2RI + Zn^2O^2 = R^2HP,HI + Zn^2I^2 + H^2O^2.$$

On dédouble ces sels par l'eau :

$$RH^2P,HI + Aq = RH^2P + HI,Aq$$
$$R^2HP,HI + Aq = R^2HP + HI,Aq.$$

« Ce procédé général dans la série grasse a donné, dans la série aromatique, de la mono et de la dibenzylphosphine en traitant le toluène chloré par l'iodure de phosphonium et l'oxyde de zinc.

« M. Michaëlis obtint les phosphines correspondant aux phénols, phosphines dont l'étude n'est pas encore complète. Le corps qui sert à préparer la monophénylphosphine est le chlorure de phosphényle.

« Mais c'est principalement M. Cahours qui, en 1860, dans une étude d'ensemble des dérivés organo-métalliques de l'étain, généralisa les faits observés précédemment et montra que les propriétés des radicaux métalliques composés résultent de la saturation successive du métal par des radicaux alcooliques ou autres.

« Nous avons plus haut déjà présenté un certain nombre de considérations sur ce sujet. Elles demandent un complément.

« Il a été dit que l'arsenic donne des composés organo-métalliques qui, saturés, répondent à la formule générale AsX^5.

« De l'arsenic nous devons rapprocher l'azote, qui donne avec l'oxygène une série de composés, et avec l'hydrogène forme l'ammoniaque. Mais par combinaison de l'ammoniaque avec C^4H^4, C^6H^6, etc..., ou si l'on veut par la substitution du méthyle, de l'éthyle, de l'amyle, du phényle, etc., à l'hydrogène du gaz ammoniac, on obtient des produits qui présentent avec lui le parallélisme le plus complet, et dont les caractères chimiques se confondent avec ceux de l'ammoniaque.

« L'existence de l'acide azotique indique que le terme AzH^3 ne doit pas être un produit répondant au maximum de combinaisons possibles. En effet, l'existence de composés en AzX^5 formés par l'union de l'azote avec les carbures et un autre élément nous conduit à ce terme qui représente le produit saturé, l'hydrogène d'un sel de la formule AzH^4Cl, AzH^4Br, AzH^4I, étant remplacé par 4 radicaux méthyle, éthyle, etc.

« Les composés en AsX^3 fonctionnent donc comme radicaux, parce qu'ils sont des composés incomplets.

« De même, si l'on considère les dérivés de l'antimoine, on constate que la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène de l'hydrure d'antimoine donne non seulement un terme de formule M^3Sb, analogue à SbH^3, mais que la limite de saturation n'étant point atteinte, on obtient aussi M^5Sb. On aura donc des sels de tétréthylstibonium répondant à la formule M^4SbX, soit $(C^4H^5)^4SbI$, iodure de tétréthylstibonium ou de stibéthylium.

« M. Friedel a développé les mêmes idées depuis 1869 par l'étude des dérivés organiques du silicium.

« Les composés organiques du silicium sont de différentes natures : les uns dérivent de la silice ou, pour être plus exact, de la silice hydratée, c'est-à-dire de ses différents hydrates et des hydrates polysiliciques : ces corps sont des éthers. Il n'y a pas lieu de s'y arrêter ici.

« D'autres sont des combinaisons de silicium avec le carbone et l'hydrogène, ou, si l'on veut, des combinaisons du silicium avec des radicaux alcooliques. Ces corps sont de véritables radicaux. Enfin il existe un troisième groupe dans lequel le silicium est uni à la fois au carbone et à l'hydrogène, et uni en même temps à d'autres corps simples tels que le chlore, l'oxygène, etc., ou d'autres molécules organiques incomplètes.

« Les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques sont nombreuses. Les principales sont le silicium méthyle, le silicium éthyle, et quelques dérivés mixtes.

« Dans ces composés le silicium joue évidemment le même rôle que le carbone des carbures forméniques : soit le silicium méthyle $Si^2\ (C^2H^3)^4$, qui est tout-à-fait comparable à l'hydrure de pentyle $C^{10}H^{12}$, qui serait écrit $C^2\ (C^2H^3)^4$.

« De même que ces carbures saturés donnent un chlorure, un hydrate, un acétate, de même le silicium éthyle donnera un chlorure, un hydrate et un acétate.

« Le troisième groupe de composés siliciés est formé par des composés que nous pouvons considérer comme constitués d'abord par un radical dans lequel les affinités du silicium n'étant point satisfaites entièrement, par le fait de sa combinaison avec les radicaux alcooliques, la saturation est complétée soit par des corps simples, soit par des groupes moléculaires quelconques.

« M. Berthelot a découvert, en 1866, un groupe spécial de radicaux qui résultent de la substitution directe des métaux dans l'acétylène et dans les carbures incomplets du même ordre : radicaux également susceptibles de former des oxydes, des chlorures, des iodures, etc.

« Les composés étudiés par M. Berthelot sont : le cuprosacétyle, l'argentacétyle, l'argentallyle, le mercureacétyle, le chromacétyle, l'aurosacétyle, les acétylures de sodium, de potassium, de magnésium, etc. Ce qui constitue le caractère fondamental des radicaux de ce groupe spécial, c'est que la substitution se fait directement entre le métal et un ou deux équivalents d'hydrogène du carbure acétylénique. » (Chastaing : *Encyclopédie chimique* : Radicaux organométalliques).

CHAPITRE IV

ALCOOLS MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE. — ALCOOLS NON SATURÉS.

ALCOOLS MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

ALCOOL MÉTHYLIQUE OU ESPRIT DE BOIS. $C^2H^4O^2$

L'esprit de bois fut obtenu, pour la première fois, par Boyle, qui lui donna le nom d'*esprit anonyme*, *esprit de bois inflammable* ou *esprit adiaphorétique*. Afin de séparer cet alcool de l'acide pyroligneux, il soumettait le liquide provenant de la distillation du bois à une nouvelle distillation, mais à une chaleur modérée afin de ne laisser passer que l'esprit inflammable. Comme l'esprit de bois qui passait dans cette opération était encore souillé par une petite quantité d'acide pyroligneux, il ajoutait de la chaux au liquide ; il en résultait du pyrolignite de chaux qui se dissolvait ; par une dernière distillation, Boyle recueillait de l'esprit de bois pur. Cette découverte de Boyle tomba dans l'oubli.

L'esprit de bois fut de nouveau découvert, en 1812, par Philips Taylor.

« La découverte de l'esprit de bois, disent Dumas et Péligot, est due à M. Philips Taylor, dont le séjour prolongé en France nous a permis d'apprécier les rares talents. Il trouva l'esprit de bois en 1812, mais il ne publia ses observations à ce sujet qu'en 1822, et encore d'une manière occasionnelle, dans une lettre adressée aux rédacteurs du *Philosophical journal*.

« M. Döbereiner venait d'annoncer qu'il avait trouvé de véritable alcool dans les produits de la distillation du bois ; M. Taylor observe que le fluide particulier désigné comme alcool lui ressemble en effet sous beaucoup de rapports, mais qu'il en diffère par des qualités essentielles : comme lui il est volatil, inflammable et miscible à l'eau ; comme lui il dissout le camphre et les gommes résines ; il peut le remplacer dans quelques applications industrielles, mais soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré, il ne fournit pas d'éther sulfu-

rique. M. Taylor le regarde donc comme un produit particulier qu'il désigne sous le nom d'éther pyroligneux.

« Les observations de M. Philips Taylor sont de la plus parfaite exactitude, et nous avons reproduit sans peine l'esprit de bois avec toutes les qualités qu'il lui assigne.

« Divers auteurs se sont occupés ensuite du même sujet. M. Colin crut trouver quelque analogie entre ce corps et l'esprit pyroacétique. MM. Macaire et Marcel lui assignèrent des propriétés qui semblaient le rapprocher des huiles essentielles. M. Gmelin, dans son *Traité de chimie*, et M. Berzélius dans le sien, ont l'un et l'autre rapporté quelques observations qui leur sont personnelles au sujet de ce corps. »

La question en était là, lorsque Dumas et Péligot publièrent, en 1835, leur *Mémoire sur l'esprit de bois et sur les divers composés éthérés qui en proviennent*, dans lequel se trouve une étude complète de ce corps. Ce n'est qu'après la publication de ce travail que l'esprit de bois fut définitivement rangé parmi les alcools.

« Les produits nombreux et remarquables qui se forment par la distillation du bois, ont été soumis à un examen attentif dans ces derniers temps par divers chimistes. Nous venons appeler à notre tour l'attention sur une matière qui se forme dans cette opération, et que l'on a successivement désignée sous les noms d'*éther pyroligneux*, d'*esprit de bois* et d'*esprit pyroxilique*. C'est à ce corps que nous avons reconnu tous les caractères d'un véritable alcool, isomorphe avec l'alcool ordinaire.

« L'esprit de bois se trouve en dissolution dans la partie aqueuse des produits de la distillation du bois. Celle-ci étant décantée pour la séparer du goudron non dissous, on la soumet à la distillation dans les fabriques afin d'en extraire, au moins en partie, le goudron qu'elle tient en dissolution. C'est dans les premiers produits que donne cette distillation qu'il faut chercher l'esprit de bois.

« On recueille donc les dix premiers litres provenant de chaque hectolitre de liqueur mise en distillation, et on soumet ce produit brut à des rectifications répétées, comme s'il s'agissait de concentrer de l'eau-de-vie. Pour abréger, on peut, dès la première de ces rectifications, mettre dans l'alambic de la chaux vive, qui retient l'eau sans altérer l'esprit de bois. Dans tous les cas, on ne parvient à une purification absolue de l'esprit de bois qu'en faisant usage de ce réactif.

« Le produit brut tel qu'on peut se le procurer dans les fabriques de vinaigre de bois, sans déranger en rien la marche du travail, renferme de l'huile volatile, de l'acétate d'ammoniaque et une matière qui se colore en brun à l'air avec une grande facilité. Toutes ces matières disparaissent par des rectifications convenables sur la chaux vive. On est surpris, quand on fait la première, de la grande quantité d'ammoniaque qui se dégage au moment de l'addition de la chaux.

« L'esprit de bois est pur quand il ne se colore point à l'air, qu'il se mêle à l'eau en toutes proportions sans la troubler, qu'il ne forme pas dans le protonitrate de mercure un précipité noir, et quand il est d'ailleurs sans action sur les

papiers réactifs. Lorsqu'il offre ces caractères, il ne peut renfermer que de l'eau, dont la chaux le débarrasse.

« Comme le point d'ébullition de l'esprit de bois est très bas, toutes les rectifications se font aisément au bain-marie ; et par cette raison même il est facile de concevoir que par de simples distillations on puisse arriver à le débarrasser de la presque totalité des substances qui l'accompagnent. Il conserve seulement un peu d'eau que l'on ne sépare entièrement qu'au moyen de la chaux vive.

« Pour compléter ces renseignements généraux, nous donnerons ici les détails d'un traitement que la complaisance de M. Lemire nous a permis d'exécuter dans son usine de Choisy-le-Roi.

« On a distillé à feu nu quatre hectolitres d'acide brut bien décanté. On a recueilli environ 30 litres des premiers produits condensés. Cette liqueur était très acide et marquait 0° à l'aréomètre ; elle était jaunâtre, un peu trouble et ne présentait pas d'huile libre.

« Mêlée de chaux éteinte, elle a donné un grand dégagement d'ammoniaque : on l'a distillée au bain-marie. La liqueur obtenue a été immédiatement redistillée sur de nouvelle chaux au bain-marie. Le produit de cette seconde rectification bouillait à 90° et brûlait comme de l'alcool faible. Au bout de quelques jours, cette liqueur avait laissé déposer une poussière d'un rouge-brun, qu'on a séparée.

« Comme le liquide renfermait beaucoup d'ammoniaque libre, on l'a saturé par l'acide sulfurique ; à l'instant il s'est déposé du goudron qui l'a troublée. On a soumis le tout à une nouvelle distillation au bain-marie, en divisant le produit définitif en deux parties d'un litre chacune à peu près. La première bouillait à 70°, et la seconde à 80°. L'une et l'autre étaient troublées par l'eau.

« Deux rectifications, avec un poids de chaux vive en poudre égal à celui de la matière, fournissent alors l'esprit de bois.

« Nous pensons, d'après cette expérience, que les produits aqueux de la distillation du bois contiennent bien près d'un centième d'esprit, car dans une expérience où se présentaient tant de causes de perte, nous en avons retiré environ $\frac{1}{200}$. »

Dans leur Mémoire, Dumas et Péligot firent ressortir toutes les analogies que présente l'esprit de bois avec l'alcool vinique. Leur travail doit être considéré comme l'un des plus importants que l'on ait publié en chimie organique : c'était, en effet, un fait fort remarquable que de démontrer que l'alcool vinique n'était pas un corps unique, mais qu'il devait probablement devenir le type d'une classe nombreuse de substances organiques, qu'on désignerait sous le nom d'*alcools*.

« Nous donnerons, disent Dumas et Péligot, le nom de *méthylène* (de Μέθυ, vin, et ὕλη, bois) à un radical dont il est impossible d'éviter la supposition si l'on veut ramener toutes les combinaisons que nous avons à décrire à une théorie commune. Ce radical est un hydrogène carboné, le plus simple de tous ; car, pour

chaque volume, il renfermerait un volume de chacun de ses éléments, ce qui lui assignerait la composition suivante :

4 at. carbone	85.95
4 at. hydrogène	14.05
	100.00

« Le méthylène, l'hydrogène bicarboné et le carbure d'hydrogène de M. Faraday seraient donc trois corps isomériques dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant CH, le second C^2H^2, le troisième C^4H^4.

« Nous n'avons pas pu dégager bien exactement le méthylène des matières qui vont nous occuper, quoique nous ayons fait à ce sujet quelques expériences... »

L'esprit de bois (bihydrate de méthylène), analysé par ces deux chimistes, donna :

Carbone	37.7	37.7
Hydrogène	12.5	12.3
Oxygène	49.8	50.0
	100.0	100.0

« L'esprit de bois se conserve sans altération au contact de l'air, dans un flacon mal bouché, par exemple ; mais quand on met en présence l'esprit de bois en vapeur, l'air et le platine très divisé qu'on appelle *noir de platine*, il se développe beaucoup de chaleur. et il se produit de l'acide formique. On sait que l'alcool soumis à la même action produirait de l'acide acétique.

« Pour faire cette expérience avec facilité, il faut placer une cloche ouverte par le haut sur une large assiette contenant de l'eau distillée. On distribue dans quelques capsules 15 ou 20 gr. de noir de platine, on met de l'esprit de bois dans un verre à pied, et on place le tout sous la cloche. Bientôt la vapeur d'esprit de bois se répand dans la cloche, et la réaction s'opère à mesure que le mélange de vapeur et d'air arrive au contact du noir de platine ; des vapeurs abondantes viennent se condenser sur les parois de la cloche et ruissèlent dans l'assiette dont l'eau acquiert la réaction acide. Mais il est facile de se convaincre que l'esprit de bois résiste mieux que l'alcool à cette oxydation.

« En ayant soin de renouveler l'esprit de bois à mesure du besoin, on parvient au bout de quelques jours à se procurer une liqueur acide assez riche pour qu'il soit facile d'y reconnaître la présence de l'acide formique.

« Il est bien établi maintenant que l'alcool se convertit en acide acétique dans cette circonstance, en vertu d'une formation d'eau aux dépens de son hydrogène et d'une fixation d'une quantité d'oxygène équivalente à celle de l'hydrogène qu'il a perdu. La même théorie rend compte de la conversion de l'esprit de bois en acide formique.

« En effet, si l'esprit de bois perd tout son hydrogène dans cette réaction, l'oxygène qui doit le remplacer se trouve précisément en tel rapport que le bihydrate de méthylène est converti en acide formique hydraté, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^4H^4,H^4O^2 + O^4 = C^4H^2O^3,H^2O + H^4O^2.$$

« Ainsi, l'esprit de bois perd quatre volume d'hydrogène et gagne deux volumes d'oxygène...

« Le chlore agit moins vivement sur l'esprit de bois que sur l'alcool. Ainsi, quand on verse de l'esprit de bois dans un flacon de chlore sec, il ne se dégage pas de chaleur ou à peine, et l'action ne s'opère qu'avec lenteur, même sous l'influence solaire.

« Si l'on fait agir le chlore sur l'esprit de bois à l'ombre, mais en chauffant légèrement le liquide, l'action est encore difficile et lente. Il faut distiller nombre de fois la matière dans le courant de chlore pour que la production d'acide hydrochlorique cesse d'avoir lieu.

« L'analogie qui existe entre l'esprit de bois et l'alcool nous a conduits à étudier l'action du chlorure de chaux sur le premier de ces corps ; elle est très nette et donne naissance à un produit que l'un de nous a étudié récemment.

« Quand on distille une dissolution de chlorure de chaux avec de l'esprit de bois, on obtient, en effet, du chloroforme ordinaire. L'expérience est aussi facile qu'avec l'alcool ou l'acétone. On dissout une livre de chlorure de chaux de bonne qualité dans l'eau, on décante la liqueur avec soin et on l'introduit dans une cornue avec une once d'esprit de bois. On chauffe; bientôt la réaction s'opère et l'on obtient dans le récipient une liqueur oléagineuse qui est le chloroforme impur. On le sépare par décantation de l'eau qui le surnage, et après l'avoir agité quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré, on le rectifie sur de la baryte caustique en poudre fine.

« Ainsi préparé, le chloroforme d'esprit de bois a donné à l'analyse les mêmes résultats que le chloroforme de l'alcool ou de l'acétone. 0,531 de matières produisent 0,046 d'eau et 0,194 d'acide carbonique, c'est-à-dire en centièmes :

Carbone	10.1
Hydrogène	0.9
Chlore	89.0
	100.0

« Ce qui s'accorde avec l'analyse du chloroforme publiée récemment par l'un de nous.

« Quand on fait réagir le bihydrate de méthylène (esprit de bois) sur les hydracides, il se produit des composés nouveaux parfaitement analogues aux éthers hydrochlorique, hydriodique, etc. Dans ces composés, selon la manière de voir que nous avons adoptée, il entre toujours un volume d'acide pour un volume de méthylène; de telle sorte que l'eau qui constitue le bihydrate de méthylène se sépare et devient libre pendant la réaction.........

« Quand on fait agir les oxacides sur l'esprit de bois, on donne naissance à deux sortes de produits : les uns, véritables sels neutres, correspondent aux éthers composés formés par l'alcool ; les autres, véritables sels acides, correspondent à l'acide sulfovinique et à l'acide phosphovinique.

« Les premiers sont parfaitement neutres, s'obtiennent plus aisément que les corps correspondants produits par l'alcool et renferment tous un atome de méthylène, un atome d'acide et un atome d'eau. Ils sont plus volatils et plus stables que les composés alcooliques correspondants.......

« Il est bien clair, disent Dumas et Péligot en terminant leur Mémoire, par ce qui précède, que M. Taylor a parfaitement connu l'esprit de bois, et que les chimistes qui sont venus après lui n'ont rien ajouté à son histoire. Les uns l'ont rapproché de l'alcool, les autres des éthers ou des huiles volatiles; personne n'y a vu un nouvel alcool formé à la manière de l'alcool commun, mais par un nouveau radical. Personne n'a établi qu'entre ce corps et l'alcool il existe des relations comme celles que l'on observe entre la soude et la potasse, par exemple dans la chimie minérale, et cette base de notre travail nous paraît véritablement nouvelle. »

La synthèse de l'alcool méthylique a été faite, en 1857, par M. Berthelot. Tous les éthers de l'alcool méthylique ont été découverts par Dumas et Péligot.

ALCOOL AMYLIQUE $C^{10}H^{10}(H^2O^2)$.

L'alcool amylique accompagne l'alcool ordinaire dans la plupart des fermentations où celui-ci prend naissance. On le trouve dans les eaux-de-vie de pommes de terre, de marc, d'orge, de seigle, de betteraves, etc.

Il a d'abord été signalé par Schéele dans les esprits de grains ; il a vu qu'une huile particulière s'en séparait par le froid, et qu'elle pouvait, une fois isolée, infecter des esprits purs en s'y dissolvant.

Dumas, en 1834, fit paraître une note, dans les *Annales de Chimie, sur la composition de l'huile extraite de l'eau-de-vie de pommes de terre.* « Tout le monde sait, dit-il, que les eaux-de-vie de grains ou de pommes de terre possèdent une odeur et une saveur qu'on désigne sous le nom de *Fousel*, et qu'on a cherché à faire disparaître par une infinité de moyens. Le seul qui réusisse, à ma connaissance, consiste à rectifier l'eau-de-vie. »

Après avoir signalé que Schéele fut le premier qui constata l'existence de cette huile dans les esprits de grains, il ajoute : « Fourcroy et Vauquelin ont prouvé que cette huile, loin d'être un produit de la fermentation, comme quelques-uns l'avaient admis, était, au contraire, toute formée dans le grain d'orge, par exemple, qui, épuisé par des lavages à l'alcool, cède ensuite son huile à l'alcool pur.

« Dans ces derniers temps, M. Payen a été plus loin, et a précisé l'organe qui sert de siège à cette huile, au moins dans la pomme de terre. C'est la fécule, et la partie tégumentaire de la fécule seule, qui renferme cette substance huileuse. »

Dumas ayant reçu un échantillon de cette huile en fit l'analyse, et trouva pour sa composition :

Carbone	68,6
Hydrogène	13,4
Oxygène	18,0
	100,00

Ce qui le conduisit à adopter la formule $C^{10}H^{12}O$. Il rangea cette huile dans la famille des camphres.

Ce fut Cahours qui, en 1837 et en 1839, classa définitivement ce corps parmi les alcools.

« M. Dumas, dit-il, a fait connaître, il y a quelques années, à l'occasion d'un beau travail sur les huiles volatiles, la composition de l'huile essentielle de pommes de terre. Cette matière, remarquable tant par la simplicité de sa composition et l'ensemble de ses propriétés que par la constance de son point d'ébullition, se range dans la classe des principes immédiats les mieux définis. Ayant eu à ma disposition une certaine quantité de cette huile, j'entrepris de la soumettre à un examen approfondi, et je publiai sur ce sujet une première note insérée dans le Compte-rendu des séances de l'Académie des Sciences, en mars 1837. Je fis connaître dans cette note plusieurs expériences qui me permettaient de regarder cette substance comme un analogue de l'alcool ; mais je ne possédais vraiment alors que trop peu de données pour lui assigner un rang fixe et précis ; j'ai depuis obtenu des résultats qui ont réalisé mes prévisions et me déterminent aujourd'hui à la considérer comme un alcool particulier isomorphe avec l'alcool ordinaire et appartenant à la série intéressante qui comprend ce dernier corps, l'esprit de bois et l'éthal. Le poids atomique assez élevé de cette substance, et quelques particularités relatives au carbure d'hydrogène qui en constitue le radical, ne m'ont pas permis d'obtenir les nombreuses combinaisons correspondantes aux éthers à base de méthylène et d'hydrogène bicarboné. Néanmoins il me semble résulter des faits que j'ai observés, qu'on sera obligé d'admettre dans l'huile de pommes de terre et les combinaisons qui en dérivent, l'existence d'un radical particulier $C^{10}H^{10}$, qu'on peut facilement obtenir à l'état isolé. »

Cahours analysa l'huile de pommes de terre, et trouva les résultats suivants :

Carbone . . .	68,90	68,12
Hydrogène . .	13,58	13,46
Oxygène . . .	17,52	17,42
	100,00	100,00

Les analyses de ce chimiste confirment donc celle de Dumas.

« Afin de vérifier, ajoute Cahours, l'hypothèse que j'avais admise à l'égard de l'huile de pommes de terre, et prouver par l'expérience que cette substance appartient au groupe des alcools, il fallait évidemment en isoler le carbure d'hydrogène, que j'en avais considéré comme le radical. En employant le procédé décrit par M. Dumas, qui consiste à distiller la matière sur de l'acide phosphorique anhydre, on réussit complètement. En redistillant à plusieurs reprises le produit de la réaction sur cet acide, puis le distillant enfin sans addition, on obtient un produit parfaitement pur.

« Ainsi obtenu, l'amylène se présente sous la forme d'un liquide incolore, limpide, doué d'une odeur particulière et aromatique, huileux, plus léger que l'eau, bouillant vers 160°, et possédant des propriétés toutes différentes de celles de l'huile qui lui donne naissance.

« L'analyse de ce produit l'a fait reconnaître pour un véritable carbure d'hydrogène ayant même composition que le méthylène et le gaz oléfiant, et ne différant de ces derniers que par l'état de condensation de ses éléments. »

C'est donc à Cahours que l'on doit la découverte du troisième alcool ; jusqu'à cette époque, on ne connaissait, en effet, que l'alcool vinique et l'alcool méthylique. Depuis, les chimistes ont découvert un grand nombre d'alcools, et on en compte aujourd'hui plus de cinquante.

« Un alcool, disaient Dumas et Stas en 1840, est le chef d'une famille nombreuse, et il occupe d'un avis unanime aujourd'hui la place qui appartient dans la chimie minérale à un oxyde métallique hydraté. Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est donc enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux que représente en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. »

ALCOOLS PROPYLIQUES (C^6H^6) (H^2O^2).

L'alcool propylique a été découvert, en 1853, par M. Chancel dans les résidus de la rectification des esprits de marc. Son étude a surtout été développée par MM. I. Pierre et Puchot.

L'alcool propylique secondaire a été découvert, en 1855, par M. Berthelot, puis reproduit au moyen de l'acétone, en 1862, par M. Friedel.

ALCOOLS BUTYLIQUES (C^8H^8) (H^2O^2).

L'alcool butylique normal a été découvert par MM. Lieben et Rossi, qui l'ont obtenu en fixant l'hydrogène sur l'aldéhyde butylique, dérivé lui-même de l'acide butylique normal.

L'alcool isobutylique a été découvert, en 1854, par Wurtz, dans l'alcool amylique brut du commerce.

L'hydrate de butylène a été obtenu par M. de Luynes, en fixant les éléments de l'eau sur le butylène.

L'alcool butylique tertiaire a été découveat, en 1863, par M. Boutlerow, par l'action du zinc-méthyle sur les aldéhydes butyliques chlorés :

$$C^4H^3ClO^2 + 2C^2H^3Zn = C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^2H^3ZnO^2),\ ZnCl$$
$$C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^2H^3ZnO^2)\,ZnCl + H^2O^2 = C^4H^2\,(C^2H^4)\,(C^2H^4O^2) + ZnO.HO + ZnCl.$$

Il se forme d'abord une combinaison d'alcool butylique tertiaire zincé et de chlorure de zinc, combinaison que l'eau décompose en produisant l'alcool butylique tertiaire.

Cet alcool a été le premier alcool tertiaire connu.

ALCOOL CAPRYLIQUE $C^{16}H^{16}(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert, en 1851, par Bouis, en distillant deux parties d'huile de ricin avec une partie de potasse solide. Le produit obtenu fut rectifié à deux ou trois reprises sur de la potasse, puis soumis de nouveau à la distillation. En recueillant les produits qui passaient entre 178 et 180°, Bouis obtint l'alcool caprylique. Cet alcool provient de la décomposition de l'acide ricinolique $C^{36}H^{34}O^6$ en acide sébacique $C^{20}H^{18}O^8$ et en alcool caprylique :

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2KHO^2 = C^{20}H^{16}K^2O^8 + C^{16}H^{18}O^2 + H^2.$$

ALCOOL ÉTHALIQUE $C^{32}H^{34}O^2$.

L'alcool éthalique, éthal ou alcool cétylique, a été découvert, en 1823, par Chevreul, et caractérisé comme alcool par Dumas et Péligot, en 1836.

« Les expériences bien connues de M. Chevreul sur le blanc de baleine, disent ces deux derniers chimistes, et sur les produits de sa saponification, ont fait voir qu'il se sépare pendant que celle-ci s'effectue un corps de nature neutre, qu'il a désigné sous le nom d'*éthal*. La composition de ce corps est telle qu'on peut la représenter par de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, comme l'éther et l'alcool, ce que M. Chevreul a voulu rappeler en lui imposant le nom d'éthal, qui est formé des premières syllabes réunies des noms de ces deux derniers corps.

« En examinant les circonstances de la production de l'éthal, et en admettant qu'elle ait lieu comme celle de l'alcool qui se régénère, quand on décompose un éther par les alcalis, on est conduit à soupçonner l'existence d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné et le méthylène, mais tout différent de ces deux corps par le mode de condensation de ses éléments.... .

« En distillant à plusieurs reprises l'éthal avec de l'acide phosphorique pur et réduit en poudre, nous avons obtenu un composé huileux, bien plus volatil que l'éthal. Son analyse nous a donné les résultats suivants :

0,403 de matières fournissent 1,413 d'acide carbonique et 0,514 d'eau, c'est-à-dire :

Carbone	85,3
Hydrogène	14,1
	99,4

Ce qui indique suffisamment que nous avions affaire à un carbure d'hydrogène ».

Dumas et Péligot donnèrent à ce carbure d'hydrogène le nom de cétène, emprunté aux noms bien connus de *sperma-ceti* et de cétine.

La cétène ayant pour formule $C^{64}H^{64}$, la composition de l'éthal est représentée par $C^{64}H^{64}H^4O^2$ ou $C^{64}H^{68}O^2$.

ALCOOL MYRICIQUE OU MÉLISSIQUE $C^{60}H^{60}(H^2O^2)$.

Cet alcool a été découvert par M. Brodie. On le prépare en traitant la cire d'abeilles par de l'alcool bouillant qui dissout l'acide cérotique, puis en saponifiant par la potasse l'éther myricylpalmitique obtenu; il se forme du palmitate de potasse et de l'alcool myricique. Il est blanc, solide et nacré.

Acides de la série grasse

Chaque alcool précédemment décrit donne un acide particulier différant de l'alcool correspondant par 2 équivalents d'hydrogène en moins et par 2 équivalents d'oxygène en plus. Ces acides forment la série des ***acides gras***, ainsi nommée parce qu'elle comprend un grand nombre de composés retirés d'abord des corps gras naturels.

ACIDE FORMIQUE $C^2H^2O^4$.

Vers la fin du XVe siècle, quelques botanistes observèrent avec surprise que la fleur de chicorée jetée dans un tas de fourmis devenait aussi rouge que du sang. Langham, Hiéronimus Tragus, Othon Bransfeld, Jean Bauhin font mention de ce fait dans leurs ouvrages.

Hunerwolf publia, en 1688, qu'un foulonnier, après avoir ramassé un grand nombre de fourmis, avait eu les mains excoriées par une liqueur que laissaient échapper ces insectes.

Samuel Fisher isola, le premier, l'acide des fourmis par distillation ; il le compara à l'esprit du vinaigre, montra qu'il rougit comme lui les couleurs végéales et qu'il donne avec le plomb une espèce de sucre de Saturne, et avec le fer tune liqueur astringente. Il communiqua ses observations à J. Vray, qui les fit insérer dans les *Transactions philosophiques* de 1670.

En 1749, Margraff obtint également l'acide formique par le même procédé; il le combina avec les terres, les alcalis et les métaux, et conclut de ses expériences que cet acide avait beaucoup de rapport avec l'acide acéteux (acide acétique).

Ardvisson et Oehrn complétèrent ces expériences dans un mémoire publié en 1782.

Hermbstadt, deux ans plus tard, s'occupa spécialement de la purification de l'acide formique; il le trouva souillé par de l'acide malique.

Richter, en 1793, indiqua le moyen de l'obtenir dans un grand état de concentration.

Deyeux, qui examina cet acide peu de temps après lui, lui trouva de l'analo-

gie avec l'acide acétique. Cette dernière opinion fut confirmée par Fourcroy et Vauquelin, qui conclurent de leurs expériences, dont ils rendirent compte en 1802, que l'acide formique n'était autre chose qu'un mélange d'acide acétique et d'acide malique.

Les assertions de ces deux derniers chimistes déterminèrent Suersen à entreprendre une série d'expériences sur l'acide formique. Dans une dissertation publiée en 1805, il montra que l'acide formique convenablement purifié ne contenait pas d'acide malique, et qu'il avait des propriétés différentes de l'acide acétique. Il prouva, en effet, que des poids égaux d'acide formique et d'acide acétique d'une même pesanteur spécifique, ne saturent pas les mêmes quantités de bases.

En 1812, Gehlen résuma les travaux de ses devanciers, en y ajoutant une étude comparative des formiates et des acétates de soude; il spécifia ainsi les caractères particuliers de l'acide formique.

La composition centésimale et le poids moléculaire de cet acide furent déterminés, pour la première fois, en 1817, par Berzélius.

Pour se procurer l'acide formique, on suivait le procédé de Margraff, perfectionné par Richter; il consistait à distiller, dans un alambic d'argent ou de cuivre étamé, une infusion de fourmis dans trois fois leur poids d'eau. On continuait la distillation tant que l'eau qui passait n'avait pas l'odeur de brûlé; dès que cette odeur apparaissait, on arrêtait l'opération. On saturait alors par le carbonate de potasse la liqueur passée dans le récipient, et on évaporait ensuite à siccité. On mêlait la masse blanche ainsi obtenue avec autant d'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, qu'il en fallait pour saturer la potasse, et on distillait à siccité ce mélange dans une cornue. On rectifiait de nouveau, à une très douce chaleur, le liquide passé dans le récipient pour en chasser la petite quantité d'acide sulfurique qu'il aurait pu retenir.

Gehlen, pour être encore plus certain de la pureté de l'acide formique, saturait l'acide, obtenu par le procédé précédent, avec du carbonate de cuivre; puis, par une évaporation convenable, il séparait le formiate de cuivre en cristaux. Il distillait ensuite dans une cornue un mélange d'environ 400 gr. de ces cristaux avec environ 260 gr. d'acide sulfurique de 1,864 de densité. Il avait ainsi pour produit 212 gr. d'acide formique pur.

Vers 1822, Döbereiner indiqua le moyen de préparer artificiellement l'acide formique et en grande quantité par l'oxydation de diverses matières organiques, telles que acide tartrique, sucre, amidon, etc. Il montra que cet acide a la propriété de réduire les sels des métaux nobles, et qu'il se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique, en eau et oxyde de carbone.

En 1831, Pelouze indiqua comment il peut être dérivé de l'acide cyanhydrique et des cyanures.

Liebig, en 1834, fixa définitivement la composition centésimale de cet acide, en employant sa nouvelle méthode d'analyse élémentaire.

Dumas et Péligot, en 1835, établirent les relations de l'acide formique et de l'alcool méthylique.

Enfin, en 1856, M. Berthelot effectua la synthèse de l'acide formique, en partant de l'oxyde de carbone et de l'eau.

ACIDE PROPIONIQUE $C^6H^6O^4$.

L'acide propionique a été découvert par Gottlieb dans les produits de l'action de la potasse caustique sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite. Lorsqu'on chauffe ces substances avec trois fois leur poids de potasse caustique, et qu'on distille ensuite avec de l'acide sulfurique étendu, après que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on recueille un liquide contenant de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide propionique. On opère la séparation de ces trois acides par distillation, par saturation fractionnée ou par cristallisation des sels.

ACIDE VALÉRIQUE $C^{10}H^{10}O^4$.

En 1817, Chevreul, en saponifiant par la potasse l'huile de dauphin et décomposant ce savon alcalin par l'acide tartrique, mettait en liberté un acide nouveau auquel il donna le nom d'acide *delphinique* ou d'*acide phocénique*. « Je découvris l'acide phocénique dans l'huile des dauphins et des marsouins, en 1817, dit-il. Je le décrivis dans un mémoire lu à l'Institut le 26 février 1818, sous le nom d'acide delphinique. A la fin de la même année, je le trouvai dans les baies du *viburnum opulus*, où j'avais été conduit à le rechercher d'après l'odeur que ces fruits exhalent lorsqu'on les écrase entre les doigts. »

Quelques années plus tard Pentz découvrit, par hasard, dans l'eau de valériane, un acide qu'il confondit avec l'acide acétique, et dont Grote prépara les sels. Trommodorff le considéra d'abord comme un acide nouveau, dont il fit faire par Ettling les premières analyses exactes, et qu'il identifia ensuite avec l'acide phocénique. On lui donna le nom d'acide valérianique qui a prévalu depuis.

En 1840, Dumas et Stas (*Second mémoire sur les types chimiques*), obtinrent l'acide valérianique en oxydant l'huile de pommes de terre (alcool amylique) au moyen de la potasse. L'alcool méthylique traité de la même manière leur avait donné l'acide formique, et l'alcool avait été transformé par le même procédé en acide acétique.

La même année, Cahours montra que l'acide valérianique prend naissance par l'action de l'air sur l'alcool amylique, en présence de la mousse de platine. « MM. Dumas et Stas, dit-il, dans leur travail si remarquable sur l'action réciproque des alcalis et des alcools, ont démontré que l'huile de pommes de terre se convertit tout entière en valérate de potasse sous l'influence de cette base et d'une température de 200° environ ; il restait à faire voir que l'huile de pommes de terre était susceptible de se transformer pareillement en acide valérique sous l'influence oxydante de l'air. Or, on sait que l'alcool et l'esprit de bois se transforment facilement et d'une manière assez prompte, le premier en acide acétique, le second en acide formique, sous l'influence simultanée du noir de platine et de l'oxygène atmosphérique ; eh bien ! je me suis assuré qu'il en est de même

de l'huile de pommes de terre ; seulement ici, afin que l'action s'accomplisse, il est nécessaire d'échauffer préalablement le noir de platine et d'y verser goutte à goutte de l'huile en quantité suffisante pour l'imbiber. » Cahours confirma donc les relations de l'acide valérique avec l'alcool amylique, déjà signalées par Dumas et Stas.

Balard, en 1844, indiqua un procédé de préparation de l'acide valérique artificiel, qui consiste à oxyder l'alcool amylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Après avoir rectifié l'huile de pommes de terre, pour en séparer les alcools propylique et butylique, on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et on fait tomber dans le mélange une solution concentrée de bichromate de potasse; on distille après que la réaction est calmée ; il passe une solution aqueuse d'acide valérique recouverte d'une couche huileuse de valéral. Celle-ci ayant été décantée, on sature la liqueur par le carbonate de soude, et on distille avec l'acide sulfurique étendu le valérate ainsi obtenu, puis on rectifie l'acide. Le procédé de Balard fut bientôt préféré à l'extraction de l'acide naturel de la valériane.

Mais l'acide valérique artificiel, c'est-à-dire dérivant par oxydation de l'alcool amylique, présentait des variations dans ses propriétés, surtout dans son pouvoir rotatoire, dont la cause n'était pas connue.

En 1855, Pasteur montra que les alcools amyliques de fermentation n'étaient que des mélanges, à proportions variables, d'alcool actif et d'alcool inactif, que l'on peut séparer en les transformant en sulfamylates de baryte, séparables grâce à leur différence de solubilité ; le sulfamylate de baryte actif est plus soluble, en effet, que le sulfamylate inactif. Chacun de ces alcools donne par l'oxydation un acide valérique particulier.

Frankland et Duppa, en 1868, obtinrent, en faisant réagir l'éther acétique sur l'iodure d'isopropyle, l'acide isopropylacétique correspondant à l'acide de l'alcool inactif.

Lieben et Rossi, en 1870, préparèrent l'acide valérique normal en traitant le cyanure de butyle normal par la potasse alcoolique.

MM. Friedel et Silva ont obtenu par l'oxydation de la pinacoline au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, un acide qu'ils ont appelé pivalique, et qui est identique avec l'acide triméthylacétique, ainsi que le démontra Boutlerow.

Acide margarique. — Acide stéarique. — Acide oléique.

(Voir l'*Histoire des corps gras*).

AMIDES.

Les amides sont formées par l'union de l'ammoniaque et des acides organiques, avec séparation des éléments de l'eau ; elles diffèrent des sels ammoniacaux par la perte de cette eau.

Ce sont des corps neutres comme les éthers ; elles peuvent, en reprenant les éléments de l'eau, reproduire leurs générateurs.

Vers la fin du siècle dernier, on avait observé déjà que certains principes naturels azotés, soumis à l'influence des alcalis, perdent leur azote à l'état d'ammoniaque beaucoup plus difficilement que les sels ammoniacaux, et on en avait conclu que ces principes contiennent leur azote à un autre état; tels étaient, par exemple, l'urée, les composés du cyanogène, l'albumine, etc. Mais ce n'est qu'en 1830 que Dumas, dans son *Mémoire sur l'oxamide*, apporta une lumière nouvelle sur la nature des composés de ce genre, et montra par des expériences directes les relations qui existent entre les amides et les sels ammoniacaux.

L'oxamide avait déjà été obtenue, en 1817, par Bauhof au moyen de la réaction de l'éther oxalique sur l'ammoniaque. Mais ce procédé, quoique parfaitement régulier, ne montrait pas les relations à établir entre les amides et les sels ammoniacaux. Dumas prépara l'oxamide par l'action de la chaleur sur l'oxalate neutre d'ammoniaque; il fut ainsi conduit à conclure que ce corps est le résultat de la déshydratation de l'oxalate neutre d'ammoniaque. Il constata que lorsqu'on distille ce sel, il devient opaque, qu'il laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque, puis que les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux. Pendant la distillation, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène; après l'opération, on trouve dans la cornue de l'eau contenant en dissolution du carbonate d'ammoniaque, et tenant en suspension une matière blanche, insoluble, qui est l'oxamide. Il suffit ensuite de laver cette matière à l'eau froide pour avoir l'oxamide pur.

L'oxamide mise en contact à chaud avec les acides ou les alcalis hydratés se convertit en acide oxalique et en ammoniaque. L'acide sulfurique bouillant produit du sulfate d'ammoniaque et un mélange, à volumes égaux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; ces deux gaz proviennent de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique. L'eau seule à 224° régénère l'oxalate d'ammoniaque. Ces expériences mettent en évidence les rapports qui existent entre l'oxamide et l'oxalate d'ammoniaque.

« De tels résultats, dit Dumas, m'ont paru, je l'avoue, de nature à établir que le produit sur lequel j'opérais n'était autre chose que de l'oxalate d'ammoniaque dans un état particulier analogue aux pyrophosphates. Comme, dans tous les cas, le produit eût mérité l'attention, j'ai cherché, par tous les moyens possibles, à trancher la question.

« L'oxalate d'ammoniaque est soluble à froid; l'oxamide ne l'est pas sensiblement. L'oxalate se décompose au feu; l'oxamide est volatile. L'oxalate décompose les sels de chaux; une dissolution bouillante d'oxamide est sans action sur eux. Voilà des différences sans doute, mais ces propriétés pourraient se rencontrer dans le pyroxalate.

« D'un autre côté, la potasse transforme l'oxamide en oxalate de potasse et ammoniaque; telle serait sans aucun doute son action sur l'oxalate d'ammoniaque. L'acide sulfurique transforme l'oxamide en sulfate d'ammoniaque, acide carbonique et oxyde de carbone; telle pourrait être aussi son action sur l'oxalate d'ammoniaque. Voilà, il faut l'avouer, des ressemblances capables en apparence de décider la question.

« Pour lever toutes ces incertitudes, j'ai comparé la composition de l'oxalate d'ammoniaque supposé sec à celle de l'oxamide.

« Dans l'oxamide, on trouve que le carbone est à l'azote dans le rapport de 2 : 1. Il en est de même de l'oxalate d'ammoniaque : 100 parties d'oxamide contiennent 26,95 de carbone. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 22,6.

« 100 parties d'oxamide contiennent 31,67 d'azote, 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 26,6. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec donnent 32 d'ammoniaque. De 100 parties d'oxamide, j'en ai retiré 35 de ce gaz. »

De 100 parties d'oxamide, traitées par la potasse et par l'acide sulfurique, Dumas retira :

26,95	carbone
31,67	azote
54,70	oxygène
6,30	hydrogène
119,62	

« Pour corriger ce résultat, il faut le ramener en atomes. Il est clair, d'après ce qui précède, que l'oxamide fournit de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en proportions telles que 100 parties d'oxamide en formeraient 120 d'oxalate d'ammoniaque sec. Celui-ci est représenté par :

4 vol. de carbone
3 vol. d'oxygène
6 vol. d'hydrogène
2 vol. d'azote

« L'acide sulfurique et la potasse n'ont pu donner ni l'un ni l'autre du carbone ou de l'azote ; mais ils ont pu l'un et l'autre donner de l'oxygène et de l'hydrogène par l'eau qu'ils contiennent. Si nous admettons qu'il en est ainsi, il faut retrancher des produits obtenus 19,62 d'oxygène et d'hydrogène dans les rapports de l'eau ; il reste ainsi :

26,95	carbone
31,67	azote
36,79	oxygène
4,59	hydrogène
100,00	oxamide

« Ces nombres coïncident, pour ainsi dire, avec les suivants :

4 vol. carbone	27,08
2 vol. azote	32,02
2 vol. oxygène	36,36
4 vol. hydrogène	4,54
	100,00

« L'oxamide peut donc, à volonté, être considérée comme un composé de cyanogène et d'eau, ou bien comme un composé de deutoxyde d'azote et d'hydrogène bicarboné, ou bien enfin comme un composé d'oxyde de carbone et d'un azoture d'hydrogène différent de l'ammoniaque. Quoi qu'il en soit, en y ajoutant 2 vol. de vapeur d'eau, on en fait de l'oxalate d'ammoniaque sec, et c'est ainsi que semblent agir sur ce corps l'acide sulfurique et la potasse. »

Liebig et Wöhler généralisèrent ces idées en les étendant au benzamide, corps obtenu en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure ou l'éther benzoïque; c'est, en effet, en vertu de la même réaction que l'ammoniaque transforme l'éther oxalique en oxamide.

En 1842, Balard fit connaître le premier *acide amidé* artificiel.

En agissant sur l'oxalate neutre d'ammoniaque, la chaleur avait formé de l'oxamide :

$$C^4H^2O^8 . 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^4Az^2O^4$$

Oxamide

De même en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque, Balard obtint l'acide oxamique, corps à fonction acide et à fonction amide :

$$C^4H^2O^8, AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^3AzO^6$$

A. oxamique.

Les nitriles proviennent de la déshydratation des amides; ils peuvent reproduire l'amide ou le sel ammoniacal dont ils dérivent, en fixant 2 ou 4 équivalents d'eau.

Fehling prépara, en 1844, le premier nitrile, le benzonitrile, dérivé du benzoate d'ammoniaque par la perte de 2 molécules d'eau :

$$C^{14}H^6O^4, AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{14}H^5Az$$

Benzoate d'ammoniaque. Benzonitrile.

Dumas, Malaguti et Le Blanc, en 1847, établirent l'identité des nitriles avec les éthers cyanhydriques. MM. Frankland et Kolbe confirmèrent l'exactitude de cette manière de voir.

Gerhardt, dès 1846, avait montré que les alcalis organiques, l'aniline en particulier, peuvent, comme l'ammoniaque, donner naissance à des amides spéciales, connus sous le nom d'*alcalamides*.

En collaboration avec Chiozza, le même chimiste a fait connaître les *amides complexes*, dérivées de plusieurs acides simultanément.

Les nitriles formiques des alcalis organiques, réputés jusque-là impossibles, ont été découverts, en 1867, par M. A. Gautier ; ce sont les *carbylamines*.

A cette liste, il faut encore ajouter les amides dérivées des aldéhydes, spécialement étudiées par M. H. Schiff.

FORMAMIDE. $C^2H^3AzO^2$

Le formamide a été découvert par Hofmann, en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther formique.

$$C^4H^4(C^2H^2O^4) + AzH^3 = C^2H^3AzO^2 + C^4H^6O^2$$

ACÉTAMIDE. $C^4H^5AzO^2$

L'acétamide a été découvert, en 1847, par Dumas, Malaguti et Le Blanc, en saturant par le gaz ammoniac l'acide acétique étendu renfermé dans une cornue, distillant ensuite et recueillant les produits qui passent entre 200 et 220°.

ACÉTONITRILE. C^4H^3Az

L'acétonitrile ou cyanure de méthyle a été découvert, en 1835, par Dumas et Péligot.

PROPIONAMIDE.

Ce corps a été préparé pour la première fois par Dumas, Malaguti et Le-Blanc.

PROPIONITRILE. C^6H^5Az

Le propionitrile ou éther cyanhydrique a été découvert, en 1834, par Pelouze.

BUTYRAMIDE.

Le butyramide a été découvert par M. Chancel.

BENZAMIDE.

Cet amide a été découvert par Liebig et Wöhler.

Alcools non saturés

Tous les alcools précédents appartiennent à la série $C^{2n}H^{2n+2}O$; il existe d'autres alcools monoatomiques appartenant à des séries différentes, c'est-à-dire dans lesquels on constate des rapports différents entre le nombre des ato-

mes de carbone et celui des atomes d'hydrogène. L'alcool allylique et l'alcool mentholique appartiennent à la série acétylique ; ils ont pour formule générale $C^{2n}H^{2n}O^{2}$. Dans la série camphénique sont rangés l'alcool propargylique et l'alcool campholique ; la formule générale des alcools de cette série est $C^{2n}H^{2n-4}O^{2}$. A la série cinnaménique appartiennent l'alcool cinnamylique et l'alcool cholestérique ; la formule générale de ces alcools est $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$.

ALCOOL ALLYLIQUE

$C^{6}H^{4}(H^{2}O^{2})$

L'étude des premiers composés allyliques remonte à 1844, époque à laquelle M. Wertheim a décrit les essences d'ail et de moutarde.

En 1855. MM. Berthelot et de Luca ont découvert le composé qui a permis la reproduction synthétique de tous les corps de la série formés jusqu'à ce jour par voie de synthèse. Ce composé est l'éther allyliodhydrique, formé au moyen de la glycérine.

MM. Cahours et Hofmann ont complété cette étude par celle de l'alcool allylique. Ils ont obtenu cet alcool en traitant le propylène iodé par l'oxalate d'argent en présence de l'éther :

$2(C^{6}H^{5}I)$	+	$C^{4}Ag^{2}O^{8}$	=	$2(AgI)$	+	$(C^{6}H^{4})^{2}C^{4}H^{2}O^{8}$
Ether allyliodhydrique		Oxalate d'argent		Iodure d'argent		Ether allyloxalique.

L'éther oxalique est ensuite décomposé par l'ammoniaque, ce qui fournit de l'oxamide et de l'alcool allylique.

ALCOOL MENTHOLIQUE $C^{20}H^{18}(H^{2}O^{2})$

Cet alcool, qui constitue la partie solide de l'essence de menthe poivrée, a été caractérisé par Dumas. Les travaux de MM. Walter et Oppenheim tendent à faire considérer ce corps comme un alcool secondaire.

ALCOOL PROPARGYLIQUE

$C^{6}H^{2}(H^{2}O^{2})$

Cet alcool a été découvert et étudié par M. Henry, qui l'obtint par l'action de la potasse aqueuse sur l'alcool allylique monobromé.

ALCOOL CAMPHOLIQUE

$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$

Cet alcool, désigné d'abord sous le nom de *camphre de Bornéo* et de *bornéol*, se trouve, à Sumatra et à Bornéo, dans les cavités des troncs du *Dryobalanops camphora.* Il a été étudié, en 1841, par Pelouze. Mais sa fonction alcoolique a été reconnue, en 1858, par M. Berthelot, qui a, en outre, effectué la synthèse de cet alcool à partir du camphre ordinaire.

CAMPHRE

Le camphre doit être rangé dans la classe des carbonyles, instituée par M. Berthelot, parce qu'il a la propriété de fixer H^2O^2 pour donner l'acide campholique, et que, par l'action de l'acide nitrique, il donne l'acide camphorique bibasique, au lieu d'un acide monobasique qu'il devrait donner, s'il appartenait, comme on l'a cru longtemps, au groupe des aldéhydes.

Le camphre, connu depuis longtemps en Asie, ne fut importé en Europe qu'au Ve siècle. Du temps d'Agricola, on ignorait encore l'origine du camphre. Les uns prétendaient qu'on l'obtenait artificiellement au moyen du bitume ou du succin ; les autres soutenaient, avec raison, qu'il provient naturellement d'un arbre semblable à un peuplier. Il fut pendant longtemps importé du Japon par les Hollandais, qui le raffinaient à l'aide d'un procédé tenu secret.

En 1725, Neumann publia une dissertation sur cette substance, dans laquelle, d'après l'examen de ses propriétés, il établit qu'elle différait de toutes les autres ; il en conclut qu'on devait considérer le camphre comme un principe végétal particulier.

De Saussure, Gay-Lussac, Liebig, Dumas s'occupèrent successivement de déterminer sa composition exacte.

ALCOOL BENZYLIQUE

$C^{14}H^6(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert, en 1853, par M. Cannizzaro, qui, prenant pour point de départ l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzylique, l'a transformée en alcool benzylique et en benzoate, au moyen de la potasse alcoolique :

$$2(C^{14}H^6O^2) + KHO^2 = C^{14}H^8O^2 + C^{14}H^5KO^4$$

Aldéhyde benzylique — Alcool benzylique — Benzoate de potasse.

ALCOOL CINNAMYLIQUE

$C^{18}H^8(H^2O^2)$

Cet alcool a été découvert par Simon.

ALCOOL CHOLESTÉRIQUE

$C^{52}H^{42}(H^{2}O^{2})$

La cholestérine ou alcool cholestérique est très répandue dans l'économie animale. Elle a été découverte, en 1775, par Conradi ; d'abord confondue avec d'autres substances comme le blanc de baleine (Fourcroy), elle a été caractérisée comme espèce chimique en 1815, par Chevreul, qui lui a donné le nom qu'elle porte actuellement (de χολή, bile, et στερεός, solide). Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

ACIDE BENZOÏQUE

$C^{14}H^{6}O^{4}$

L'acide benzoïque a été découvert, en 1608, par Blaise de Vigénère, qui lui donna le nom de *fleurs de benjoin* ; il l'obtint par sublimation du benjoin.

Lemery décrit ainsi le procédé de préparation des *fleurs de benjoin* :

« Prenez un pot de terre un peu haut et qui ait un petit rebord ; mettez dedans trois ou quatre onces de benjoin bien net et grossièrement pulvérisé, couvrez le pot d'un cornet de papier blanc, collé et doublé, et le liez tout autour sous le rebord. Placez-le sur les cendres chaudes, et quand le benjoin sera échauffé, les fleurs se sublimeront ; retirez le cornet de deux heures en deux heures, et en attachez un autre à la place ; séparez avec une plume les fleurs que vous trouverez attachées au-dedans du cornet en belles aiguilles très blanches et luisantes ; serrez-les dans un vase de verre, et quand celles qui se sublimeront ensuite commenceront à paraître jaunâtres, retirez le pot de dessus le feu, et le laissez refroidir. Ramassez vos fleurs qui occuperont non seulement le cornet, mais les parois internes du pot, et les gardez. »

« Les fleurs de benjoin, ajoute Lemery, ont une odeur agréable, mais forte et piquante, et un goût acide pénétrant. »

Schéele, en 1776, indiqua un autre mode de préparation. « On prend 4 onces de chaux vive ; on verse dessus 12 onces d'eau, et quand le bouillonnement commence à tomber, on y ajoute encore 8 livres d'eau. On prend ensuite 1 livre de benjoin réduit en poudre fine ; on le met dans une bassine étamée ; on y verse d'abord environ 6 onces de l'eau de chaux ; on mêle bien le tout, et l'on y verse peu à peu le reste de l'eau de chaux. Si on la mettait toute en une fois, le mélange se ferait plus difficilement, et le benjoin se réunirait en masse. On fait alors cuire le mélange sur un feu doux pendant une demi-heure, en remuant continuellement. On l'ôte ensuite du feu ; on le laisse quelques heures reposer tranquillement ; on décante la liqueur claire dans une cucurbite ; on verse dans la bassine 8 livres d'eau sur le résidu ; on fait bouillir une demi-heure, et on réunit encore la liqueur claire à celle qui a été séparée la première fois ; on verse encore de l'eau sur le résidu, que l'on fait bouillir comme

auparavant ; on peut répéter une ou deux fois cette opération. On met enfin le résidu sur un filtre et on l'arrose plusieurs fois d'eau chaude. Dans cette opération, la terre calcaire s'unit à l'acide du benjoin, et le sépare des parties résineuses; la petite quantité de résine que l'eau de chaux a dissoute est la cause de la couleur jaune qu'elle prend. On réunit cette liqueur jaune avec toutes les eaux de lavage, et on les réduit par l'ébullition à 2 livres, que l'on filtre aussi dans la cucurbite.

« Cette réduction est nécessaire, parce qu'une grande quantité d'eau retiendrait en dissolution beaucoup de sel, qui se précipite après cela, et avec lui une petite quantité de résine qui se sépare et qui reste sur le filtre. Quand la lessive réduite à 2 livres, comme je viens de le dire, est refroidie dans la cucurbite, on y verse goutte à goutte, en remuant continuellement, de l'acide muriatique, jusqu'à ce qu'il n'occasionne plus aucun précipité, ou que la liqueur ait une saveur un peu acide. Comme les acides végétaux ont moins d'affinité avec les terres que les acides minéraux, l'acide muriatique s'unit à la terre calcaire : l'acide du benjoin, qui exige une grande quantité d'eau pour sa dissolution, est obligé de se précipiter; et la dissolution qui ne sentait auparavant que faiblement le benjoin, acquiert une forte odeur de fleurs de benjoin.

« On jette ensuite sur le filtre tout le précipité ; quand il est rassemblé, on l'arrose à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et on le fait digérer à une douce chaleur. On évapore les eaux de lavage, et on laisse cristalliser le sel de benjoin. Si l'on veut lui donner un coup d'œil brillant, on le redissout à une douce chaleur dans une suffisante quantité d'eau, par exemple 6 onces ; on le verse chaud sur un linge dans une cucurbite qu'on a fait chauffer auparavant, et on obtient, par le refroidissement, de beaux cristaux que l'on sépare par le filtre. On retire le sel qui peut rester encore en dissolution par des évaporations et des cristallisations successives. »

« Le sel obtenu par ce procédé, ajoute Schéele, n'est point chargé d'huile empyreumatique, comme les fleurs de benjoin ordinaires, et n'en a par conséquent point l'odeur. On retire de cette manière autant et même plus de sel que par la distillation.

La composition de l'acide benzoïque n'a été établie qu'en 1832 par Liebig et Wöhler.

Les relations de l'acide benzoïque avec la benzine ont été établies simultanément, en 1833, par M. Péligot et par Mitscherlich. En distillant le benzoate de chaux, M. Péligot obtint une matière huileuse, brune, plus dense que l'eau, qui était formée par le mélange de plusieurs substances, qu'il isola les unes des autres par des distillations fractionnées. Il sépara ainsi une huile limpide, plus légère que l'eau, d'une odeur fraîche rappelant celle des amandes amères, d'une seconde huile tenant en dissolution de la naphtaline. L'analyse du premier liquide le conduisit à la formule C^6H^3, c'est-à-dire à la formule de l'un des hydrogènes carbonés trouvés par Faraday. Ce liquide était la benzine.

Alcools diatomiques

Les alcools diatomiques ont été découverts par Wurtz, en 1859; il leur a donné le nom de glycols, qui rappelle la double analogie qui les rattache à l'alcool d'une part, à la glycérine de l'autre.

Ces composés exigent pour s'éthérifier complètement 2 équivalents d'un acide monobasique, avec élimination de 2 équivalents d'eau, exactement comme un acide bibasique exige deux équivalents de base pour se neutraliser complètement. Ils possèdent donc une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire et de ses homologues ; c'est ce qu'on exprime en disant qu'ils sont diatomiques.

GLYCOL OU ÉTHYLGLYCOL

« On sait, dit Wurtz, dans son Mémoire sur les glycols présenté à l'Académie des sciences en 1859, que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés et, par suite, entre la glycérine et l'alcool. Cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification de tout point comparables, et par les conditions qui les provoquent et les accompagnent et par la nature des produits formés, au dédoublement des éthers composés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que réciproquement les éthers composés pour se dédoubler en acide et en alcool avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales et qui, pour la première fois dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

« En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins les éléments de 8 équivalents d'eau, et qu'en général les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique ou 4 atomes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau. Plus tard, M. Duffy a montré que la quantité de stéarine qui, en se saponifiant, forme 1 équivalent d'acide stéarique, ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équiva-

lents de carbone pour former de la glycérine, et que, par conséquent, 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas su tirer de ses expériences cette conclusion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le vrai équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que pour se saturer complètement, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

« On sait, d'un autre côté, que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent à un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau. M'appuyant sur ces faits, il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complètement, se combineraient à deux équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

« L'expérience est venue confirmer ces prévisions que personne n'avait énoncées ni explicitement ni implicitement. J'ai réussi à former une série de composés, intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Je nomme ces substances *glycols* ou *alcools diatomiques* ; glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre ; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

« Les glycols que j'ai obtenus jusqu'à aujourd'hui sont au nombre de quatre, savoir :

Le glycol ordinaire	$C^2H^6\Theta^2$
Le propylglycol	$C^3H^8\Theta^2$
Le butylglycol	$C^3H^{10}\Theta^2$
L'amylglycol	$C^5H^{12}\Theta^2$

« Je les ai obtenus artificiellement, par synthèse, à l'aide du gaz oléfiant et de ses homologues. On sait que ces hydrogènes carbonés s'unissent directement au chlore et au brome pour former des combinaisons analogues à la liqueur des Hollandais, et que le gaz oléfiant et le gaz propylène se combinent même à l'iode. Ces composés renferment 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode. J'ai réussi à les transformer directement en éthers des glycols en les traitant par les sels d'argent secs. Les éthers des glycols étant donnés, il suffit de les décomposer par les alcalis pour isoler les glycols eux-mêmes. »

Wurtz prépara le glycol en faisant agir la liqueur des Hollandais bromé, $C^4H^4Br^2$, sur l'acétate d'argent :

$$C^4H^4Br^2 + 2C^4H^3AgO = 2AgBr + C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4).$$

Il obtint ainsi du bromure d'argent et un éther composé qu'il saponifia par la potasse ; il se forma du glycol et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4) + 2KO.HO = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2KO.C^4H^3O^3.$$

Les éthers du glycol furent ensuite préparés par Wurtz.

Pour préparer le propylglycol, Wurtz fit réagir le bromure de propylène sur l'acétate d'argent ; il obtint ainsi le propylglycol acétique, qu'il décomposa ensuite par un alcali.

Il obtint de la même manière le butylglycol, en faisant réagir le bromure de butylène sur l'acétate d'argent, puis décomposant par la potasse le butylglycol acétique ainsi obtenu.

Au moyen du bromure d'amylène, en suivant une marche identique, il obtint l'amylglycol.

NÉVRINE

La névrine, alcali-alcool, est un liquide sirupeux très alcalin que l'on rencontre dans la bile, dans la pulpe du cerveau et dans le jaune d'œuf. Elle a été découverte, en 1849, par Strecker, dans la bile du porc et du bœuf. Elle a été étudiée surtout par MM. Liebreich et Baeyer. Wurtz l'a préparée, par synthèse, en ajoutant 3 parties de triméthylamine à 4 parties de glycol chlorhydrique, puis en chauffant ce mélange à 100°, pendant quelques heures, dans un tube scellé.

CHAPITRE V

LES CORPS GRAS ET LEURS DÉRIVÉS

Alcools triatomiques et leurs dérivés

CORPS GRAS NEUTRES

Les corps gras sont des principes naturels présentant un ensemble de caractères communs ; ils sont liquides ou fusibles à une température peu élevée, incolores, inodores à l'état de pureté, plus légers que l'eau, insolubles dans ce liquide, non volatils, tachant le papier en le rendant transparent sans que la chaleur lui restitue son opacité. et donnant au toucher une sénsation particulière. On les rencontre dans le règne animal et dans le règne végétal : chez les végétaux, ils se trouvent généralement dans les graines (huiles d'œillette, de colza, etc.), et quelquefois dans les parties charnues des fruits (huiles d'olive, de laurier, etc.); chez les animaux la matière grasse se trouve dans les alvéoles du tissu cellulaire.

Les corps gras ont reçu, dans le langage vulgaire, des noms particuliers; ainsi on appelle :

Huiles, ceux qui sont liquides à la température ordinaire, que leur origine soit animale ou végétale ;

Beurres, ceux qui sont ordinairement mous de + 20 à + 36°, et rarement au-delà; ils proviennent de certaines graisses oléagineuses et du lait des mammifères ;

Graisses, ceux qui proviennent de diverses parties des animaux et qui sont solides à la température ordinaire.

Jusqu'aux premières années de ce siècle, la nature des corps gras resta inconnue. Pour Macquer, toute huile est composé de phlogistique, d'acide, d'eau et de terre ; l'eau et la terre y sont peut-être combinées ensemble et n'existent dans l'huile que sous la forme d'acide. La graisse n'est qu'une huile douce, concrète, non volatile, qui ne doit sa consistance qu'à un acide qui lui est intimement uni.

« Toutes les propriétés qu'on a découvertes dans les huiles en général, disait Fourcroy en 1805, et l'analyse exacte qu'on en a faite depuis les nouveaux procédés de la chimie pneumatique, ont prouvé que le corps huileux est un composé d'hydrogène et de carbone, contenant souvent une petite quantité d'oxygène, et présentant une foule de variétés d'après les proportions de ces trois principes. Voilà pourquoi toute huile finit toujours par se réduire au dernier terme de son analyse en eau et acide carbonique ». La graisse, suivant le même chimiste, n'est qu'une huile épaissie par l'acide sébacé. L'opinion de Fourcroy sur les huiles est fondée sur les expériences analytiques de Lavoisier, faites en 1784. Lavoisier avait trouvé, dès cette époque, que les huiles fixes sont formées de 21 parties d'hydrogène et de 79 parties de carbone. « Peut-être les substances huileuses solides, écrivait Lavoisier en 1789, telles que la cire, contiennent-elles, en outre, un peu d'oxygène auquel elles doivent leur état solide ».

La question en resta là jusqu'au commencement de 1815. A cette époque, Braconnot découvrit, presque simultanément avec Chevreul, ce fait général, que les corps gras se composent de deux parties, l'une solide, l'autre liquide, auxquelles il donna le nom de *suif absolu* et d'*huile absolue*. « En réfléchissant sur cette variation infinie qu'on observe dans la consistance des graisses, dit-il dans son Mémoire sur la nature des cops gras, lu le 9 février 1815, et voyant d'ailleurs que le suif et l'huile semblent être les deux extrêmes de cette consistance, il me parut qu'avec ces deux corps mélangés en diverses proportions, la nature pouvait produire cette diversité de corps gras qu'on observe dans les êtres organisés ; pénétré de cette conjecture qui me parut spécieuse, je m'empressai de chercher parmi les réactifs chimiques quelques substances capables de séparer le suif et l'huile que je supposai exister dans toutes les graisses ; mais je n'en trouvai aucun qui put remplir mon attente, lorsqu'enfin un moyen fort simple s'offrit à ma pensée, et confirma pleinement ma conjecture. Il est fondé sur la propriété physique qu'a l'huile de s'imbiber facilement dans le papier gris, lequel n'est point taché par le suif dans son état de pureté. C'est en appliquant ce modèle d'analyse aux corps gras, que je suis parvenu à découvrir les deux substances qui les composent, et à déterminer leurs proportions respectives ».

Braconnot appliqua ce moyen à l'analyse d'un certain nombre de graisses et d'huiles. Nous ne citerons ici de son mémoire que ce qui a rapport au beurre et à l'huile d'olive ; ces deux exemples suffiront pour montrer l'opinion de ce chimiste sur la constitution des corps gras.

« *Beurre fondu.* — Du beurre fondu a été comprimé à l'aide d'une forte presse pendant plusieurs jours, à la température de zéro, entre plusieurs doubles de papier brouillard, en ayant soin de le renouveler jusqu'à ce qu'il cessât de se tacher ; pressé de nouveau comme la première fois à une température de 15° R., on a fini par obtenir une matière blanche, cassante, au moins aussi compacte que le beurre de cacao ou que le suif le plus dur, d'une odeur et d'une saveur de suif très prononcée ; soupçonnant qu'elle pouvait retenir encore quelque trace de matière huileuse, elle a été fondue, et on y a mêlé une petite quantité d'huile volatile de térébenthine ; la matière figée et pressée jusqu'à siccité dans du papier brouillard, a offert une substance que l'on a maintenue en

fusion pendant quelque temps ; figée, elle était sèche, cassante avec éclat, et se fondant au même degré de chaleur que le suif absolu de bœuf, température que j'ai trouvé être de 46° R., tandis que nous verrons que le suif de mouton exige, pour se fondre, 49° du même thermomètre. Le suif de beurre de vache est, en effet, semblable à celui qui existe dans les diverses parties du corps de cet animal : résultat qui pourra conduire à quelques conséquences physiologiques. Pour obtenir l'huile de beurre, on a humecté d'eau tiède le papier gris dans lequel le beurre avait été comprimé ;puis on en a fait un nouet qui a été soumis à l'action de la presse, et il en est résulté une huile parfaitement fluide. On peut aussi obtenir, ainsi que je m'en suis assuré, une partie de l'huile de beurre, en la coulant dans un vase muni à sa partie inférieure d'une ouverture que l'on débouche lorsque le beurre est figé ; au bout d'un certain temps, et à la température moyenne, il en découle une assez grande quantité d'huile qui peut servir avec avantage à la préparation de certains mets.

« L'huile de beurre obtenue à une basse température est un liquide d'une couleur jaune, comme la plupart des huiles fixes des végétaux, d'une odeur et d'une saveur particulière au beurre......

« 100 parties de beurre fondu des Vosges, recolté pendant l'été, m'ont donné pour produit à la température zéro :

Huile	60
Suif	40
	100

Mais ces proportions sont sujettes à varier.

« *De l'huile d'olive.* — L'huile extraite des olives n'est pas non plus, comme on l'a cru, un principe immédiat simple; elle est composée, comme presque tous les corps gras, de deux substances distinctes. De l'huile d'olive d'une bonne qualité a été exposée pendant deux jours à la température de — 5° R.; elle s'est prise en une masse qui avait la consistance du miel ; pressée à ce même degré de froid dans du papier brouillard, il en est résulté un suif d'un blanc éclatant, inodore, peu sapide et d'une fermeté comparable au suif de bœuf, mais d'une fusibilité bien supérieure, car il se liquéfie à 16° R. Les alcalis, en agissant sur ce suif, le métamorphosent en huile soluble dans l'alcool, et en un adipocire qui ne fond qu'à 50° R. L'huile d'olive ainsi isolée de son suif et pénétrant le papier qui avait servi à le comprimer, en a été séparée, en l'humectant d'eau tiède et en le soumettant à la presse. Cette huile a l'odeur et la saveur de l'huile d'olive ; mais exposée à une température de 10° R., elle ne se fige plus ; quoiqu'exposée à un froid plus considérable, il s'en sépare encore une petite quantité de suif. »

100 parties d'huile d'olive donnèrent à Braconnot :

Huile d'un jaune verdâtre	72
Suif très blanc	28
	100

Braconnot examina ensuite l'action des acides et des alcalis sur le suif. « Les

auteurs de chimie se contentent de dire que l'acide sulfurique décompose et charbonne la graisse surtout à l'aide de la chaleur ; mais il ne paraît pas qu'on ait examiné avec soin les résultats de cette action. Si on verse de l'acide sulfurique concentré dans du suif fondu, il se forme aussitôt par l'agitation une véritable combinaison dans laquelle l'acidité a disparu en grande partie. Sur une partie de suif de mouton fondu, on a ajouté une demi-partie d'acide sulfurique, et on a étendu aussitôt la combinaison qui était d'une couleur rougeâtre, dans une grande quantite d'eau bouillante qui s'est emparée de l'acide sulfurique, et a abandonné la matière grasse. Celle-ci, après avoir été lavée à plusieurs reprises, n'avait pas sensiblement perdu de son poids, mais elle avait acquis une consistance moins ferme que le suif employé ; celui-ci s'était effectivement transformé en une petite quantité d'huile et en une substance fort analogue à la cire. Pour isoler ces deux substances l'une de l'autre, la masse oléo-cireuse, bien dépouillée d'acide sulfurique, a été fondue, et on y a ajouté la moitié de son poids d'alcool ; l'union s'est opérée aussitôt avec une promptitude vraiment extraordinaire, et par le refroidissement, il en est résulté une masse figée que l'on a renfermée dans un linge neuf ; par une pression graduée, on a expulsé l'alcool chargé de la matière huileuse, et on a achevé la compression dans du papier gris. La matière solide ainsi obtenue n'était pas encore parfaitement blanche, quoique traitée plusieurs fois par l'alcool ; mais au moyen de l'éther chaud qui la dissout aussi avec une extrême facilité, on réussit beaucoup mieux à l'obtenir d'une blancheur parfaite. Cette substance est sèche, sonore comme les corps durs, susceptible d'être réduite en poudre, cassante avec plus d'éclat que la cire blanche, en ayant même l'odeur, la saveur et la propriété de cirer les corps ; mais elle n'a point la même ténacité, et au lieu de recevoir les diverses empreintes que les doigts lui impriment lorsqu'elle est légèrement ramollie, elle s'égrène plutôt et semble se réduire en une poudre lamelleuse......

« Elle se rapproche de l'adipocire, notamment par la faculté qu'elle partage avec ce dernier de se combiner immédiatement avec les alcalis pour former du savon, tandis que les autres graisses ne deviennent susceptibles de s'y unir complètement qu'après une longue ébullition et en éprouvant une altération qui les rapproche de la substance cireuse dont nous cherchons à établir les propriétés. Cette dernière a tellement d'aptitude à se combiner avec les alcalis qu'elle dégage l'acide carbonique des carbonates alcalins pour former du savon.....

« Nous venons de voir que les acides, en agissant sur le suif, le métamorphosent en substance fort analogue à la cire, et en huile très soluble dans l'alcool. L'action des alcalis nous offrira à peu près les mêmes résultats. Du suif de bœuf a été saponifié par la potasse ; cette combinaison dissoute dans une grande quantité d'eau, n'a point laissé déposer de matière nacrée telle qu'elle a été décrite par M. Chevreul. On a versé dans cette liqueur savonneuse de l'acide muriatique en léger excès, qui en a séparé la matière grasse, laquelle, bien lavée à l'eau bouillante, a été maintenue en fusion pendant quelque temps pour vaporiser l'eau qu'elle retenait dans ses molécules ; figée, elle était plus molle que le suif qui a servi à la produire, et contenait à peu près le tiers de son poids d'une huile formée pendant la saponification. Cette matière a été fondue,

puis mêlée avec un poids égal au sien d'alcool, l'union s'est opérée sur le champ, et par le refroidissement, on a obtenu une masse blanche, concrète, que l'on a fortement exprimée dans un linge ; il a passé un liquide alcoolique jaunâtre, lequel abandonné à l'air pendant quelque temps a laissé déposer des flocons d'adipocire ; ce liquide évaporé a laissé une huile assez fluide, d'une rancidité considérable : elle diffère de la plupart des autres huiles fixes, par la propriété qu'elle possède de se dissoudre dans l'alcool et dans l'éther avec la plus grande facilité......

« La matière adipocireuse restée dans le linge après l'expression a été redissoute dans l'alcool chaud ; la masse figée, puis exprimée de nouveau, a été pressée ensuite dans du papier gris, et on a obtenu un adipocire blanc qui ressemble beaucoup à ceux que nous avons produit par l'action des acides sur le suif..... »

Ainsi Braconnot avait découvert, en 1815, que les corps gras se composent de deux parties : d'une partie solide et d'une partie liquide. Chevreul, comme nous allons bientôt le voir, était arrivé au même résultat quelque temps avant lui. Mais il restait à caractériser les acides gras et la glycérine, à séparer les acides gras les uns des autres, et à donner une théorie de la constitution des corps gras et de la saponification. Ces grandes découvertes étaient réservées à Chevreul.

Pour être impartial, il convient de rapporter ici qu'après la publication du Mémoire de Braconnot dans les *Annales de chimie*, Chevreul écrivit une lettre aux rédacteurs de ce recueil pour réclamer la priorité des faits énoncés par Braconnot : « Vous venez d'imprimer, dit Chevreul, dans le dernier numéro de vos *Annales*, un mémoire de M. Braconnot, dont l'objet principal est de prouver que les corps gras sont formés de deux principes, qui diffèrent surtout l'un de l'autre par la fusibilité. Ayant été conduit depuis longtemps à ce résultat par les recherches que j'ai présentées à l'Institut, dans le cours des années 1813 et 1814, ces recherches n'ayant été imprimées qu'en partie dans vos *Annales*, et le Mémoire de M. Braconnot n'étant accompagné d'aucune note qui assure ma priorité, je vous prie de bien vouloir publier cette réclamation.

« Dans mon premier Mémoire sur les corps gras (5 juillet 1813), j'ai décrit la *margarine* ; je l'ai regardée comme le type d'un nouveau genre de substances grasses qui possèdent les propriétés caractéristiques des acides. Dans mon second Mémoire (2 novembre 1813), j'ai démontré : 1° que le savon de graisse de porc et de potasse contenait deux savons ; l'un formé de margarine, l'autre d'une substance analogue, que j'ai nommée *graisse fluide*, en attendant qu'elle fût mieux connue ; 2° que la saponification de la graisse donnait, outre ces deux substances, du *principe doux des huiles* et des *principes odorant et colorant*. Dans le troisième Mémoire, lu à l'Institut le 4 avril 1814 (c'est-à-dire dix mois avant la lecture publique du travail de M. Braconnot), j'ai cherché quelles étaient les causes de la saponification ; et ayant observé qu'elle avait lieu sans le contact du gaz oxygène, sans la production d'acides acétique et carbonique, et que la margarine, la graisse fluide et le principe doux des huiles en étaient les produits les plus abondants, j'ai voulu savoir si ces corps étaient tous formés dans la graisse ;

j'ai, en conséquence, tenté l'analyse de cette dernière par l'alcool, et je suis arrivé à la résoudre en deux principes gras, dont la différence principale est dans la fusibilité. J'ai prouvé que ces substances n'avaient aucun caractère des graisses saponifiées; qu'elles avaient la plus grande analogie avec les graisses naturelles; qu'elles se saponifiaient en présentant les mêmes phénomènes, avec cette différence que les produits de leur saponification étaient dans un rapport différent pour chacune d'elles; j'ai dit que je ne les regardais pas comme des principes immédiats d'une pureté absolue, et j'ai ajouté qu'il faudrait en rechercher les types dans les graisses qui diffèrent le plus en fusibilité. Mon analyse de la graisse de porc est certainement fondamentale pour celle des corps gras en général; aussi m'a-t-elle conduit à entreprendre celles du beurre, des graisses d'homme, de femme, de mouton, de bœuf, etc. Les détails de ces analyses n'ont point été publiés; mais les résultats en ont été annoncés à l'Institut le 19 septembre 1814, à la suite de la lecture de mon cinquième Mémoire, où j'ai exposé les propriétés distinctives de trois corps confondus sous le nom d'*adipocire*, et où j'ai fait connaître une troisième espèce de substance grasse douée de l'acidité.

« Quant aux huiles végétales, je n'ai examiné que l'huile d'olive: j'ai retiré de son savon deux substances grasses acides, dont l'une est plus fusible que la margarine de graisse de porc, et dont l'autre m'a paru avoir tant d'analogie avec la graisse fluide du savon de cette dernière graisse, que j'ai dit, dans mon deuxième Mémoire, que ces rapports entre des corps si différents étaient, sans doute, dignes d'être remarqués; qu'il n'était pas douteux qu'ils en feraient découvrir d'autres dans les matières qui leur avaient donné naissance. *J'ai séparé l'huile d'olive, par le froid et l'imbibition du papier, en deux substances différentes.* J'ai entretenu la Société Philomatique de ces recherches dans le courant de l'année dernière; mais je ne les ai point imprimées en détail, par la raison que je voulais les constater sur des huiles d'olive dont la pureté me serait bien connue, et que je voulais avoir terminé mes travaux sur les corps gras d'origine animale. Cependant, dans le premier volume des *Éléments de physiologie végétale et de botanique* de M. Mirbel, imprimé depuis plusieurs mois, on trouvera des vues générales sur la composition des principes immédiats des végétaux, où je considère la plupart des huiles comme étant formées de plusieurs principes gras et de principes odorant et colorant.

« En terminant cette lettre, je vous annoncerai les conclusions auxquelles j'ai été conduit par des travaux qui ne tarderont pas à être publiés : 1° j'ai reconnu que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, le protoxyde de plomb, l'oxyde de zinc faisaient éprouver à la graisse de porc les mêmes changements que ceux qu'elle éprouve de la part de la potasse; 2° j'ai déterminé le poids de graisse qu'une quantité donnée de potasse peut saponifier; 3° j'ai déterminé la capacité de saturation de la margarine et de la graisse fluide; et les analogies que j'avais fait observer précédemment entre ces substances et les acides, entre les savons et les sels, se trouvent pleinement confirmées par ces expériences; 4° j'ai trouvé la raison pour laquelle on emploie, dans la fabrication du savon, des lessives alcalines de plus en plus fortes; 5° j'ai analysé les produits formés à différentes époques pendant la saponification faite en grand, et je puis expliquer les phéno-

mènes principaux que présente cette opération. J'explique en même temps les raisons qui ont fait croire que l'air favorisait la saponification et la manière dont un sous-carbonate agit sur les corps gras non saponifiés; 6° après avoir fait l'analyse du beurre de vache, des graisses d'homme, de femme, de bœuf, de mouton et de jaguar, j'ai fait celles de leurs savons à base de potasse et de soude, et j'ai observé quelques différences entre les principes gras de ces graisses, je puis assurer qu'elles ont cependant les plus grands rapports : elles donnent toutes du principe doux, une graisse fluide et une matière nacrée dont la margarine présente, à la vérité, quelque différence d'avec celle de la graisse de porc, etc. »

On voit que, même dès l'année 1815, les idées de Chevreul sur la composition des corps gras étaient fixées; elles sont beaucoup plus complètes que celles émises par Braconnot à la même époque. On peut cependant accorder à ce dernier chimiste, sans faire tort à la gloire de Chevreul, qu'il découvrit, en même temps que cet illustre savant, que les corps gras sont formés de plusieurs principes particuliers mélangés en différentes proportions, c'est-à-dire que ce sont des mélanges de véritables principes immédiats. Les découvertes de Chevreul, dont nous allons nous occuper maintenant, sont beaucoup plus importants; c'est seulement à partir de la publication de ses Mémoires qu'on put considérer la connaissance de la constitution des corps gras comme acquise à la science.

Chevreul démontra, en effet, dès 1815, que les corps gras sont des mélanges à proportions variables de stéarine, de palmitine ou margarine, d'oléine, de butyrine, etc. Il fit connaître également la composition et le dédoublement par les alcalis de chacun de ces composés. Ces principes, en effet, mis en contact avec un alcali en dissolution dans l'eau, s'émulsionnent, puis se décomposent peu à peu, surtout sous l'influence de la chaleur; ils donnent ainsi naissance à des sels, formés respectivement par les acides stéarique, margarique, oléique, butyrique, etc., unis à une substance particulière, la glycérine. Il assimila les corps gras aux éthers, c'est-à-dire qu'il les considéra comme étant formés par l'association de la glycérine, jouant le rôle d'alcool, avec les acides margarique, stéarique et oléique, etc. Parmi les preuves les plus concluantes, il cita le fait fondamental de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres dans leur saponification, fait qui a été vérifié plus tard et généralisé par Dumas et Boullay dans leur Mémoire sur les éthers.

On rendra pleinement hommage à cet illustre chimiste et on reconnaîtra toute la profondeur de ses vues, si on pense qu'à l'époque où il fit ces magnifiques travaux théoriques et pratiques, la chimie organique n'existait pas encore, et qu'il dut créer les méthodes analytiques dont il fit usage pour séparer les uns des autres des corps offrant la plus grande ressemblance entre eux.

Cette analogie entre les corps gras neutres et les éthers s'est révélée à Chevreul par les phénomènes de la saponification. Berthollet avait attribué la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali ; il regardait « les savons comme des composés dans lesquels des bases salifiables étaient neutralisées par des matières grasses, dont l'action était analogue à celle des acides. » Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras de cadavre, avait émis une nouvelle théo-

rie ; il attribuait la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière grasse concrète de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'*adipocire* et regardés comme des espèces d'*oxydes d'huiles fixes ;* il attribuait leur naissance, conformément aux idées de Lavoisier à ce sujet, à une fixation d'oxygène dans ces huiles.

Braconnot rejeta, dans son Mémoire sur les corps gras, la théorie de Fourcroy : « Lorsque, dit-il, on fait agir un acide ou un alcali sur un suif, les trois principes qui le constituent, savoir : l'hydrogène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à une huile très soluble dans l'alcool. » Il y a loin de cette théorie vague à la véritable théorie de la saponification, telle qu'elle ressortit des travaux de Chevreul.

Voici la marche que suivit Chevreul pour saponifier par la potasse les graisses, l'huile de dauphin et de marsouin, le beurre, telle qu'il la décrite dans ses recherches sur les corps gras d'origine animale (1823) :

« On prend 4 parties de la matière qu'on veut saponifier et 3 parties d'eau qui tiennent en dissolution 1 partie de potasse caustique ; on met le tout dans une capsule de porcelaine, que l'on expose ensuite à une température de 100° ; on doit remplacer l'eau qui s'évapore et éviter que le savon ne s'attache au fond de la capsule, surtout si l'on chauffe au bain de sable. On reconnaît que la saponification est opérée lorsque la masse est homogène, demi-transparente, et qu'elle forme avec l'eau bouillante une dissolution parfaitement limpide. Lorsque la saponification s'opère, il se développe avec la plupart des corps gras une odeur aromatique qui n'est pas désagréable.

« On ajoute assez d'eau à la masse savonneuse pour obtenir une dissolution qui ne soit pas filante quand elle est exposée à une température de 50° ; on la décompose ensuite par l'acide tartarique ou phosphorique, en ayant soin de ne mettre que la quantité d'acide suffisante pour séparer la matière grasse saponifiée de la potasse à laquelle elle est unie. Lorsque la totalité de cette matière est fondue et rassemblée à la surface du liquide aqueux, on la laisse refroidir afin qu'elle se fige, puis on décante le liquide aqueux ; on lave la matière grasse saponifiée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci n'en sépare plus rien. Lorsqu'on opère sur de l'huile de dauphin, sur du beurre et des substances qui donnent des acides volatils analogues aux acides phocénique, butyrique, etc., il faut éviter de trop chauffer la masse savonneuse que l'on décompose par l'acide tartarique ou phosphorique, et il faut surtout que la matière grasse que l'on soumet à l'action de l'eau pour en séparer les acides volatils ne soit exposée à l'air que le moins possible. Si on opère sur de petites quantités, il est avantageux de laver la matière grasse dans un flacon fermé.

« Je vais exposer la manière d'analyser : 1° la *matière grasse saponifiée*, qui peut être formée de trois acides, le *stéarique*, le *margarique* et l'*oléique* ; 2° le *liquide aqueux*, qui contient toujours de la glycérine, et dans plusieurs cas un ou plusieurs acides volatils. »

Suit une marche analytique pour séparer les acides gras les uns et des autres, et pour obtenir la glycérine, dans les détails de laquelle nous n'entrerons pas. (Voir Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, 1823, page 200).

Après avoir constaté que la saponification pouvait avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, Chevreul conclut, d'après les analyses élémentaires comparées des produits de la saponification, que celle-ci consistait uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse qui se dédoublait alors en glycérine et acides gras.

« 100 parties de chaque sorte de graisse (de mouton, de porc et d'homme) ont été saponifiées par la potasse. Les savons ont été décomposés par l'acide phosphorique faible ; on a obtenu des *acides gras hydratés* et des liquides aqueux tenant en dissolution de la glycérine, du surphosphate et du phosphate de potasse ; on a fait évaporer à siccité au bain-marie les liquides aqueux ; les résidus ont été traités par l'alcool froid. Les liqueurs alcooliques ont été concentrées au bain-marie, et les résidus ont été exposés au vide sec pendant 120 heures, comparativement avec 0 gr.,5 de glycérine d'huile d'olive qui avait été amenée au même degré de densité que les autres glycérines, et dont la composition avait été préalablement déterminée. On a ensuite incinéré les glycérines, et l'on a soustrait la matière inorganique fixe qu'elles contenaient.

	Graisse de mouton 100	de porc 100	d'homme 100
ont donné :			
Acides hydratés	96,50	95,90	96,18
Glycérine	8,00	8,82	9,66
	104,50	104,72	105,84

« La somme des poids de la glycérine et des acides hydratés de chaque sorte de graisse est plus grande que le poids de la graisse soumise à l'action de l'alcali.

« Puisque la saponification s'opère dans le vide, et sans qu'il y ait dégagement d'aucun gaz, il faut qu'il y ait eu de l'eau fixée dans les produits de la saponification. Cette eau peut avoir été fixée dans deux circonstances : d'abord pendant l'action de l'alcali, ensuite lorsque les acides ont été séparés de la potasse au moyen de l'acide phosphorique. Je remarquerai que l'augmentation de poids est certainement plus grande que celle qui résulte de l'expérience, car les opérations assez multipliées au moyen desquelles la glycérine a été séparée des acides hydratés n'ont pu être pratiquées sans perte ; et d'un autre côté, lorsqu'on a séché la glycérine et les acides hydratés par l'action de la chaleur on en a indubitablement volatilisé, toutes les deux étant susceptibles de s'évaporer, surtout quand on les chauffe au milieu de l'atmosphère ; ajoutez à ces pertes celle qui a dû résulter de la réaction de l'oxygène de l'air sur le carbone et l'hydrogène de ces mêmes matières »......

« En définitive, ajoute Chevreul, dans la saponification la graisse se divise en deux parties très inégales :

« A, l'une, au moins égale au $\frac{92}{100}$ du poids de la graisse, est formée d'oxygène

de carbone, et d'hydrogène. Ces deux derniers sont entre eux dans un rapport peu différent de celui où ils se trouvent dans la graisse; mais leur proportion relativement à l'oxygène est plus forte que dans cette dernière.

« B. l'autre portion, également formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, fixe de l'eau pour constituer la glycérine d'une densité de 1,27. »

Ces faits bien constatés, Chevreul fit preuve d'une rare sagacité dans les conjectures qu'il proposa sur la composition immédiate des corps gras. « Mais les conjectures suivantes, relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne pourra guère démontrer complètement : malgré cela je les expose, dans la persuasion où je suis qu'elles sont susceptibles de suggérer de nouvelles recherches.

« Nous avons vu que la phocénine et la butirine, qui ne sont pas acides, donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et de la glycérine ; qu'exposées à l'action simultanée de l'air et de la chaleur, elles deviennent odorantes et susceptibles de céder à la magnésie les principes de leur odeur. Les éthers végétaux et l'éther nitreux, qui passent pour être des combinaisons d'acides et d'alcool, présentent des propriétés analogues. Ils ne sont point acides ; quand on les traite par la potasse, ils se réduisent en alcoool et en acides ; exposés à l'action de l'air et de la chaleur, une portion de leur acide est mise à nu. D'après ces analogies, n'a-t-on pas quelques raisons pour considérer la phocénine et la butirine comme des combinaisons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou plutôt d'une substance formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, qui, en fixant de l'eau, constitue de la glycérine ?

« Si on admet le rapprochement que je fais entre la composition immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine et de la butirine, on ne peut s'empêcher de l'étendre aux stéarines et à l'oléine; car celles-ci ont la plus grande analogie avec la phocénine et la butirine, par la manière dont elles se comportent, non seulement quand elles sont exposées à l'action des alcalis, mais encore lorsqu'elles le sont à l'action de l'oxygène et à celle de l'acide sulfurique concentrée. En effet :

« Les stéarines et l'oléine, sous l'influence alcaline, se changent en glycérine et en acides gras fixes, comme la phocénine et la butirine se changent en glycérine et en acides gras volatils.

« Les stéarines et l'oléine, exposées à l'action de l'oxygène, deviennent acides ; et si alors il se produit des acides volatils et un produit aromatique non acide, il se manifeste des acides gras fixes, comme il se manifeste des acides phocénique et butirique, lorsque la phocénine et la butirine sont exposées à l'action de l'oxygène.

« Lorsqu'on met les stéarines et l'oléine avec l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides gras fixes et peut être de la glycérine ; de même qu'en exposant la phocénine et la butirine à l'action de l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides phocénique et butirique, et peut-être de la glycérine ».

L'examen des phénomènes de la saponification conduisit Chevreul à deux hypothèses distinctes, relativement à la constitution des corps gras naturels, hy-

pothèses entre lesquelles la science est demeurée incertaine jusqu'au jour où la synthèse en a décidé. D'après l'une, les corps gras neutres seraient comparables aux éthers et aux sels, c'est-à-dire formés par l'association de la glycérine et d'un corps gras. C'est l'hypothèse que Chevreul a exposée dans les pages que nous venons de transcrire. Dans l'autre, les corps gras sont formés « d'oxygène, de carbone, d'hydrogène dans des proportions telles qu'une partie de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine ». D'après cette seconde hypothèse, les corps gras neutres, sous l'influence des réactifs, donneraient naissance à de nouveaux groupements, déterminés par des conditions nouvelles d'équilibre, et qui n'offriraient aucune relation avec la constitution des corps décomposés.

La synthèse a maintenant établi la constitution des corps gras, et démontré que la glycérine et les acides gras y préexistent, au moins virtuellement, et que ce ne sont pas les produits d'une destruction radicale.

« Comment se fait-il, disait Chevreul, que les acides stéarique, margarique, oléique, etc., mis en contact avec la glycérine, ne reproduisent pas des stéarines, de l'oléine, etc. ? C'est qu'en présentant ces corps l'un à l'autre, ils sont à l'état d'hydrate, que dès lors leur affinité naturelle n'est pas assez forte pour qu'ils se dépouillent des proportions d'eau qui sont étrangères à la composition des stéarines, de l'oléine, etc. ».

Les premières tentatives de reproduction des corps gras naturels remontent à l'année 1844 ; elles sont dues à Pelouze et Gélis. Ils effectuèrent la combinaison de l'acide butyrique et de la glycérine en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et le composé qu'ils obtinrent était probablement une butyrine impure ou une sulfo-butyrine ou une chlorhydro-butyrine.

« Lorsqu'on chauffe, disent ces deux chimistes, un mélange de butyrine, de glycérine et d'acide sulfurique concentré, et qu'on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, on voit aussitôt se séparer de la liqueur une huile légèrement jaunâtre qu'on peut laver avec de grandes quantités d'eau, car elle n'est pas ou elle n'est qu'excessivement peu soluble dans ce liquide.

« Cette matière grasse est soluble en toutes proportions dans l'alcool concentré et dans l'éther, d'où l'eau la sépare avec facilité.

« Saponifiée par la potasse caustique, on en retire de l'acide butyrique et de la glycérine. Sa formation a lieu à la température ordinaire, lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'eau sépare aussitôt de ce mélange une quantité considérable de la nouvelle matière grasse.

« La formation de cette substance, sa conversion par les alcalis hydratés en acide butyrique et en glycérine, et quelques autres circonstances encore, nous portent à la considérer comme la même matière grasse que M. Chevreul a découverte dans le beurre, et qu'il a nommée butyrine. Toutefois nous n'émettons cette opinion qu'avec beaucoup de réserve ; car, d'une part, la butyrine n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté, sa composition élémentaire est inconnue ; et, d'une autre part, si la glycérine hydratée ou dans le sulfoglycérate de chaux est bien connue, les nombres qui expriment la quantité d'eau qu'elle doit perdre

en s'unissant aux acides pour former les matières grasses neutres, ne sont peut-être pas encore bien fixés, ce qu'il faut surtout attribuer au poids toujours très considérable de l'équivalent des corps gras neutres ».

Duffy montra ensuite que la quantité de glycérine qni en se saponifiant forme un équivalent d'acide stéarique ne perd que deux équivalents de carbone pour former de la glycérine, mais il ne sut pas en tirer cette conclusion importante que la quantité de stéarine que fournit par saponification 3 équivalents d'acide stéarique perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que,par conséquent,1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine.

C'est à M. Berthelot que revient l'honneur d'avoir montré, en 1854, que la glycérine pouvait donner naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres et devait, pour se saturer complètement, se combiner à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 3 molécules d'eau, autrement dit, d'avoir découvert des alcools triatomiques.

M. Berthelot a montré qu'il suffit de combiner la glycérine avec les divers acides gras, pour former artificiellement la stéarine, la palmitine, l'oléine, la butyrine, etc., en un mot, les principes immédiats de tous les corps gras naturels. Ces principes, ainsi obtenus purs pour la première fois, puis mélangés ensemble dans des proportions convenables, reproduisent les graisses des animaux et les huiles fixes des végétaux.

Les méthodes qui conduisent à combiner la glycérine avec les acides gras proprement dits ont été appliquées également par M. Berthelot à la combinaison du même principe avec les autres acides, soit organiques, soit minéraux. D'où résulte une multitude de composés analogues aux corps gras naturels, formés suivant les mêmes lois, et dont l'existence est un nouveau contrôle de l'exactitude des relations qui président à la reconstitution des premières substances.

« En mettant en contact, pendant plusieurs mois, dit M. Berthelot, l'acide stéarique et la glycérine à la température ordinaire, il y a un commencement de combinaison. Mais l'action est trop lente ; elle l'est encore à 100°. Pour opérer la réaction convenablement, il faut agir en vase clos et à 200° ; à cette température, la combinaison s'effectue en quelques heures, et on fabrique facilement et en grande quantité un corps gras véritable, analogue à la stéarine par son aspect, sa fusibilité, ses propriétés physiques, neutre comme elle, reproduisant également par saponification de l'acide stéarique et de la glycérine.

« Cependant, en analysant ce corps, on trouve une différence réelle. Car la stéarine naturelle contient 76.6 pour 100 de carbone ; saponifiée, elle fournit 10 centièmes de glycérine, tandis que la première stéarine artificielle ne renferme que 70 pour 100 de carbone ; en outre, sa décomposition produit 25 pour 100 de glycérine.

« Ces résultats prouvent d'ailleurs que le nouveau composé résulte de la combinaison d'un équivalent d'acide stéarique et d'un équivalent de glycérine, avec séparation de deux équivalents d'eau. C'est la *monostéarine* :

$$C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2} = C^{42}H^{42}O^{8} = C^{6}H^{6}O^{4}(C^{36}H^{36}O^{4})$$

« En résumé, la stéarine naturelle est plus carburée et donne moins de glycérine que le premier composé artificiel ; on est donc conduit à faire agir de nouveau l'acide stéarique sur la monostéarine. Il y a, en effet, combinaison pour la deuxième fois, et nous formons la *distéarine* :

$$C^{42}H^{42}O^{8} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{78}H^{76}O^{10} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})$$

« La distéarine représente la combinaison de 1 équivalent de glycérine et de 2 équivalents d'acide stéarique.

« C'est encore un principe neutre, de nature éthérée. Il contient 75 pour 100 de carbone ; saponifié, il fournit 15 pour 100 de glycérine. Nous nous sommes rapprochés de la stéarine naturelle, mais nous ne l'avons pas encore reproduite.

« Poursuivons donc ; mettons en contact la distéarine et l'acide stéarique à 200° : une troisième combinaison s'effectue, et nous obtenons cette fois la *tristéarine*, corps formé par l'union de 3 équivalents d'acide stéarique et de 1 équivalent de glycérine, combinés avec élimination de 6 équivalents d'eau :

$$C^{78}H^{76}O^{10} + C^{36}H^{36}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{114}H^{110}O^{12} = C^{6}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})(C^{36}H^{36}O^{4})$$

« Or la tristéarine est neutre ; elle possède également les mêmes propriétés et la même composition que la stéarine naturelle ; elle fournit par la saponification les mêmes quantités de glycérine et d'acide stéarique. En un mot, ces deux corps sont tout à fait identiques.

« Nous avons donc réalisé, par une série systématique de réactions, la synthèse de la stéarine naturelle. Les mêmes résultats sont applicables à la synthèse de tous les corps gras naturels ; ils en ont fixé sans retour la constitution et la formule véritables. »

GLYCÉRINE. $C^{6}H^{8}O^{6}$

La glycérine a été découverte, en 1779, par Schéele qui lui donna le nom de *principe doux des huiles*. « J'avais observé, il y a plusieurs années, dit-il, en faisant une dissolution de litharge de plomb dans l'huile d'olive, qu'il se séparait de l'huile un principe *doux* particulier, qui surnageait, et qui, rapproché par l'évaporation, puis traité par l'acide nitreux (acide nitrique) paraissait tenir de la nature du sucre. J'ai voulu depuis examiner avec plus d'attention ce phénomène, et j'ai trouvé le même principe doux aussi bien dans les huiles de lin, de navette et d'olive, que dans celles d'amandes, et tout nouvellement encore dans la graisse de porc et dans le beurre.

« Voici la méthode que j'ai suivie pour cela :

« J'ai fait dissoudre une partie de litharge pulvérisée dans deux parties de la graisse ci-dessus, en y ajoutant un peu d'eau et tenant ce mélange en ébullition ; quand la graisse eut pris la consistance d'onguent, je la laissai refroidir et j'en séparai l'eau par décantation. Cette eau contenait le principe doux dont j'ai parlé, je la fis évaporer jusqu'à consistance de sirop. Lorsque l'huile ou la

graisse est nouvelle, l'acide vitriolique n'y découvre aucune trace de chaux de plomb (oxyde de plomb), et le sirop n'est point troublé. Quand l'huile est vieille et rance, il s'y trouve de la chaux de plomb qui est précipitée par l'addition de l'acide vitriolique, en suffisante quantité. Si l'on expose ce sirop à une grande chaleur, la fumée prend feu et brûle avec flamme. Sa distillation exige le même degré de chaleur que celle de l'acide vitriolique ; il passe une moitié du principe doux qui n'est pas décomposée en forme de sirop épais et qui conserve sa saveur; il devient ensuite empyreumatique : il monte enfin une huile brune qui a l'odeur d'esprit du tartre. Il reste dans la cornue un charbon léger et friable qui ne contient pas un atome de plomb. Ce principe doux ne se cristallise pas........ »

La glycérine fut regardée d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle, ainsi que le témoigne ce passage du *Système des connaissances chimiques* de Fourcroy. « La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les premières portions d'huile exprimée, se sépare et se précipite la première, ensuite la fécule verte et colorée. puis la fécule amilacée ; enfin le mucilage gommeux se dépose le dernier, et souvent même il en reste une portion en véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux : c'est cette portion qui forme ce que Schéele a nommé le principe doux des huiles...... C'est elle qui donne à l'huile, quand on la brûle, les flocons épais qui la troublent et qui diminuent plus ou moins sa combustibilité. »

La glycérine a été étudiée par Chevreul d'abord, et ensuite par Pelouze ; mais c'est surtout aux travaux de M. Berthelot que l'on doit le développement de son histoire chimique.

La synthèse de la glycérine a été effectuée par Wurtz, puis par MM. Friedel et Silva, d'une manière plus complète.

En mettant l'iodure d'allyle en présence d'un excès de brome, Wurtz a obtenu du tribromure d'allyle, $C^6H^5Br^3$, isomère avec le bromure de propylène bromé. Ce tribromure traité par l'acétate d'argent a fourni de la triacétine, laquelle peut être transformée en glycérine par la saponification.

MM. Friedel et Silva ont produit la glycérine en partant du propylène. Le propylène pouvant être formé à partir des éléments, on se trouve donc ici en présence d'une synthèse totale.

Le propylène est d'abord transformé en chlorure de propylène $C^4H^6Cl^2$. Après purification, il est chauffé à 140° en tubes scellés, avec du protochlorure d'iode sec. On sépare le produit, on le fractionne, et la portion qui bout de 150 à 160° est portée pendant 12 heures à la température de 180°, dans des tubes scellés, en présence de 20 parties d'eau environ. On filtre pour séparer les matières goudronneuses, on sature par le carbonate d'argent, on filtre de nouveau, et, après avoir enlevé l'excès d'argent au moyen soit de l'hydrogène sulfuré, soit de l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide peu coloré qui, évaporé dans le vide, fournit la glycérine. Les équations qui représentent ces réactions sont les suivantes :

1° L'éther isopropyliodhydrique est transformé par le chlore en chlorure de propylène :

$$C^6H^7I + 3Cl = C^6H^6Cl^2 + HCl + I$$

Ether isopropyliodhydrique — Chlorure de propylène

2° Le chlorure de propylène, traité à 140° par le chlorure d'iode sec, donne la trichlorhydrine glycérique, mêlée d'un peu de composés isomères :

$$C^6H^6Cl^2 + ICl^3 = C^6H^5Cl^3 + HCl + ICl$$

Chlorure de propylène — Trichlorure d'iode — Trichlorhydrine — Prochoruro d'iode

3° La trichlorhydrine saponifiée par l'eau reproduit la glycérine :

$$C^6H^5Cl + 3H^2O^2 = C^6H^8O^6 + 3HCl$$

La plupart des éthers de la glycérine ont été étudiés par M. Berthelot.

NITROGLYCÉRINE (Trinitrine)

$$C^6H^2\ (HO.AzO^5)^3$$

La nitroglycérine est un éther nitrique de la glycérine ; elle a été découverte par Sobrero, de Turin, en 1847, dans le laboratoire de Pelouze.

D'après Sobrero, on obtient la nitroglycérine en versant goutte à goutte, dans un mélange refroidi de 1 volume d'acide azotique à 50° Baumé et de 2 volumes d'acide sulfurique à 66° Baumé, de la glycérine du commerce concentré à 31 ou 32°, en ayant soin d'agiter et de laisser refroidir le mélange après chaque addition de glycérine. Quand on a versé le sixième en poids de glycérine, on laisse la réaction se produire pendant quelques minutes, puis on jette le tout dans un vase plein d'eau. La nitroglycérine se précipite sous la forme d'un liquide huileux ; on la lave à grande eau et on l'enlève au moyen d'une pipette.

Quoique ses propriétés explosives eussent été signalées dès le début, la nitroglycérine resta sans emploi jusqu'en 1863, époque à laquelle Nobel, ingénieur suédois, l'introduisit dans l'industrie comme matière explosive, et la prépara en grand.

Les explosions qui se produisirent dans le cours des années suivantes (explosion de la fabrique de Stockholm, catastrophe d'Aspinwall et de San Francisco) jetèrent du discrédit sur la nitroglycérine ; la Suède et la Norwège en proscrivirent l'emploi, et la faveur publique ne lui revint que lorsqu'on crut avoir démontré que la plupart de ces accidents étaient dus à des imprudences. Nobel parvint à rendre la nitroglycérine inexplosive, ou plutôt beaucoup plus difficilement explosive, par le procédé de la *méthylisation*, lequel consistait à la dissoudre dans l'alcool méthylique, dont on la séparait ensuite, au moment de s'en servir, au moyen de l'eau. Nobel chercha ensuite à retirer à la nitroglycérine sa

liquidité, qui est sa principale cause de danger, et la transforma en une matière pâteuse, beaucoup moins dangereuse à manier, en la faisant absorber par une substance pulvérulente capable d'en retenir une forte proportion (*dynamite*).

La nitroglycérine a surtout été étudiée par Nobel, par M. Berthelot, par M. Williamson et par MM. Sarrau, Roux et Vieille.

Pendant le siège de Paris, en 1871, MM. Champion et Pellet préparèrent la nitroglycérine au moyen d'un procédé rapide de leur invention.

ACIDE STÉARIQUE.

L'acide stéarique (στεαρ, suif) a été découvert par Chevreul, en 1816.

ACIDE MARGARIQUE.

L'acide margarique (*margarita*, perle) a été découvert par Chevreul, en 1816.

ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique (*oleum*, huile) a été découvert, en 1813, par Chevreul, qui lui donna d'abord le nom de *graisse fluide*.

ACIDE BUTYRIQUE

L'existence de cet acide dans le savon de beurre et dans le lait de beurre fut annoncée, par Chevreul, en 1814; mais ce n'est qu'en 1818 qu'il parvint à l'isoler.

ACIDE PHOCÉNIQUE

L'acide phocénique a été découvert, en 1817, par Chevreul dans l'huile des dauphins et des marsouins; il le décrivit, en 1818, sous le nom d'*acide phocénique*.

ACIDE CAPROÏQUE

L'acide caproïque a été découvert par Chevreul, en 1818, dans les savons de beurre de vache et de chèvre.

ACIDE CAPRIQUE

L'acide caprique a été découvert par Chevreul, en 1818, dans le savon de beurre de vache.

Emplois des corps gras dans l'industrie

Chandelles. — Le mot *chandelle* vient de *candella*, nom que les Romains donnaient à une torche faite avec la moelle d'un jonc entourée de poix, de cire ou de suif. La mèche de coton ne remplaça cette mèche grossière que dans le courant du XIe siècle.

Dès l'an 1061, les chandeliers de Paris avaient des statuts. Il existe une ordonnance du XIIIe siècle en leur faveur, laquelle prouve qu'on savait faire alors, comme aujourd'hui, de la chandelle moulée et de la chandelle plongée. On formait alors la mèche de moitié coton et moitié fil. Il y avait des chandelles de différentes qualités, selon la qualité des suifs employés. C'est ce qu'indique un arrêté du Parlement, du 22 sept. 1565, qui fixe à 3 sous tournois la livre de chandelles faites avec du suif de bœuf, et 3 sous 6 deniers celle de suif de mouton, enfin à 3 sous 4 deniers la livre de celles dans lesquelles il entrait $^1/_3$ de suif de bœuf et $^2/_3$ de suif de mouton. Dans les provinces où l'on faisait de l'huile avec des noix, on fabriquait aussi, dit Liebaut, des chandelles avec le marc. Les chandelles de suif furent, dans le premier temps de leur invention, un objet de luxe ; jusqu'alors on ne s'était éclairé qu'avec des éclats de bois, des torches de bois résineux, puis au moyen de l'huile, mais à l'aide de lampes si imparfaites que la chandelle devait paraître un immense progrès. Sous le règne de Charles V, les valets tenaient les chandelles à la main, et ne les posaient point sur les tables du souper. Cet usage avait lieu chez le comte de Foix, le plus magnifique seigneur de son temps. Ce n'est que longtemps après qu'on eut l'idée de placer les chandelles sur des supports, ou de les introduire dans des ustensiles creux de diverses formes en métal, en terre, en bois, qui prirent le nom de *chandeliers*. Le *candelabrum* des Romains est un ustensile analogne (Girardin).

Bougies stéariques. — Nicklès nous a appris que Braconnot avait essayé de fabriquer industriellement avec Simonin, pharmacien à Nancy, des bougies composées de la partie solide du suif. « Dès 1815, dit Nicklès, Braconnot avait entre ses mains l'acide stéarique, qui ne fut réellement découvert qu'en 1820 par Chevreul. Braconnot avait reconnu que ce corps pouvait s'obtenir en traitant les corps gras soit par l'acide sulfurique, soit par les alcalis ; il avait remarqué qu'il s'unissait facilement avec les alcalis et qu'il était très soluble dans l'alcool ; cependant il ne sut pas reconnaître sa nature et se borna à le considérer comme une espèce de cire. Un pas de plus, et il constatait le véritable caractère de ce composé, qui a donné le jour à une grande et belle industrie, celle de la bougie de l'acide stéarique. Toutefois, il songeait à ce mode d'éclairage plus commode et moins insalubre, et un chimiste de ses amis, M. F. Simonin, pharmacien à Nancy, avait pris l'initiative de la fabrication en grand. Dès 1818 il fabriqua de la bougie avec de la stéarine et en livra une assez grande quantité au commerce, mais ce n'était pas encore de l'acide stéarique

ou, si l'on veut, c'était comme l'a fait voir M. Chevreul, cet acide, plus de la glycérine, moins de l'eau ; les bougies de stéarine avaient donc encore une grande partie des inconvénients de la chandelle, elles ne se mouchaient pas toutes seules, car les mèches tressées et imprégnées d'acide borique n'étaient pas inventées ; les temps, comme on le voit, n'étaient pas encore venus, la question n'était pas encore mure ; aussi, pour l'amener à maturité, n'a-t-il fallu rien moins qu'une vingtaine d'années de travaux accomplis dans les divers centres civilisés. » Nicklès cite le texte du brevet d'invention qui fut décerné à Braconnot et Simonin, pour l'exploitation de la bougie composée de stéarine et d'un peu de cire, que les inventeurs nommaient *ceromimène*.

Malgré cet essai imparfait, on peut dire que l'industrie toute française de la fabrication des bougies stéariques est basée entièrement sur les beaux travaux de Chevreul. Nous laisserons à cette occasion, et intentionnellement, la parole à Knapp, professeur à l'Ecole polytechnique de Brunswick : « La fabrication de la stéarine, dit-il dans son *Traité de chimie technologique*, est une des industries, assez peu nombreuses du reste, dont l'origine est la conséquence immédiate des travaux de chimie théoriques. Elle a pour point de départ les recherches sur les corps gras entreprises par Chevreul vers 1820 et publiées en 1823.

« Avant ces travaux, on connaissait déjà la glycérine, découverte par Schéele en 1779, Berthollet avait signalé la propriété des alcalis de donner des combinaisons définies dans l'acte de la saponification des graisses ; enfin, Braconnot avait déjà indiqué la division des corps gras en principes immédiats solides et liquides, en stéarine et oléine. En 1825, Chevreul prit avec Gay-Lussac un brevet pour l'exploitation industrielle de ses découvertes en Angleterre. Ce brevet renferme déjà l'indication détaillée des méthodes encore en usage aujourd'hui. Saponification, traitement par les acides et distillation ; mais, par suite de circonstances fâcheuses, le brevet resta sans profit, et en 1831, seulement, M. de Milly installa à Paris, près de la barrière de l'Etoile, la première fabrique de bougies stéariques (bougies de l'Etoile). L'industrie de la stéarine doit à M. de Milly un grand nombre de perfectionnements : le remplacement des alcalis par la chaux dans la saponification, l'emploi du chauffage à la vapeur, le moulage des bougies par fusion, l'usage des presses hydrauliques, la préparation des mèches à l'acide borique (les mèches tressées ont été d'abord employées par Cambacérès).

« L'emploi d'une forte pression pour la saponification a fait l'objet d'un brevet de Runge, pris en 1836 ; mais de Milly, d'après son brevet de 1835, avait déjà réalisé cette idée dans la pratique, à l'aide d'un appareil spécial, analogue à la marmite de Papin. Le fait que les corps gras, mêlés avec précaution avec de l'acide sulfurique concentré, ne se carbonisent pas, mais donnent une combinaison soluble dans l'eau, un savon-acide, avait déjà été observé par Achard en 1777 ; mais l'étude scientifique de cette propriété n'a été réellement faite qu'en 1836 par Frémy. Dès 1753, Juncker avait constaté que les corps gras, en distillant, donnent encore des graisses, qu'ils se décomposent en éléments immédiats. La distillation, déjà essayée en 1825 par Chevreul et Gay-Lussac, n'a été introduite dans la pratique qu'en 1841 par Dubrunfant. La combinaison de ces

deux procédés, décomposition par l'acide sulfurique, suivie d'une distillation, est due à Wilson et Gwynne, et a fait l'objet de leurs brevets de 1840 à 1844. Ces industriels employaient en même temps, pour la distillation, la vapeur surchauffée suivant un procédé déjà breveté en 1838 par Dussard. »

Knapp avoue donc que l'industrie des bougies stéariques est due exclusivement aux travaux de savants français.

Savons. — La connaissance du savon remonte à une haute antiquité. Pline en attribue l'invention aux Gaulois. « Le savon, dit-il, est une invention des Gaulois, qui s'en servaient pour rendre les cheveux blonds. On le fait de suif et de cendres. Le meilleur se fait avec les cendres de hêtre et du suif de chèvre. Il en est de deux sortes, mou et liquide. L'un et l'autre sont employés chez les Germains, mais par les hommes plus que par les femmes. » Gallien nous apprend que le savon préparé par nos ancêtres était fait avec du suif ou de la graisse et du *sel lixiviel*, c'est-à-dire du carbonate de soude. Dans les fouilles de Pompéi, on a retrouvé une fabrique de savons ; ce produit était donc incontestablement employé en Italie, dès cette époque. Mais il importe de dire cependant que chez les anciens et en particulier chez les Romains, la fabrication du savon se bornait à faire bouillir avec de l'huile l'eau qui avait servi à laver les cendres. Le produit était donc plutôt une émulsion savonneuse qu'un véritable savon.

Cependant, jusqu'au moyen-âge, le savon ne fut qu'un objet de luxe, et ce n'est qu'à partir du XII[e] siècle qu'il devint un objet de première nécessité. Marseille alors possédait déjà plusieurs fabriques de savons, cependant cette industrie ne prit tout son développement dans cette ville qu'au XVII[e] siècle ; elle garda pour ainsi dire le monopole de cette fabrication jusqu'à l'époque de la Révolution.

La théorie de la saponification ne put être donnée qu'après les travaux de Chevreul.

CHAPITRE VI

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS DIATOMIQUES. — ALCOOLS TÉTRATOMIQUES ET HEXATOMIQUES

Acides correspondants aux alcools diatomiques.

ACIDE GLYCOLLIQUE $C^4H^4O^6$.

Cet acide a été découvert par Socoloff et Strecker, en 1851, par le procédé suivant. Lorsqu'on fait bouillir l'acide benzoglycollique avec de l'eau à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, il se décompose en acide benzoïque et en un nouvel acide, homologue avec l'acide lactique, auquel on a donné le nom d'acide glycollique. L'équation suivante rend compte de cette réaction.

$$C^{18}H^8O^8 + 2HO = C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^6$$

A. benzoglycollique A. benzoïque A. glycollique

Pour que la décomposition de l'acide benzoglycollique soit bien complète, il est nécessaire de prolonger l'ébullition de l'acide pendant quelques jours.

Par la concentration et le refroidissement, la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque. On sature l'eau-mère par du carbonate de baryte, on filtre et on concentre. Au bout de quelques jours, la liqueur laisse déposer des croûtes blanches, dures, cristallines, constituées par du glycollate de baryte. On dissout ce sel dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique tant qu'il se forme un précipité; on filtre et on évapore au bain-marie. On dissout le résidu sirupeux dans l'éther et on évapore au bain-marie ; on obtient ainsi l'acide glycollique sous la forme d'un liquide sirupeux.

L'acide benzoglycollique a été préparé par Socoloff et Strecker en faisant passer, dans de l'acide hippurique broyé dans un mortier avec de l'acide azotique, un courant de bioxyde d'azote. La réaction est la suivante :

$$C^{18}H^9AzO^6 + AzO^3 = C^{18}H^8O^8 + HO + 2Az.$$

A. hippurique.

GLYCOCOLLE OU GLYCOLAMINE $C^4H^2(AzH^3)O^4$.

Ce corps résulte de la substitution de AzH^3 aux éléments de l'eau H^2O^2 dans la formule de l'acide glycollique. Il a été découvert, en 1820, par Braconnot, qui lui donna le nom de *sucre de gélatine;* il l'obtint en faisant réagir l'acide sulfurique sur la gélatine.

« 12 gr. de colle-forte du commerce réduite en poudre ont été mélangés avec 24 gr. d'acide sulfurique concentré; vingt-quatre heures après, la liqueur n'était pas plus colorée que si, au lieu d'acide, on se fût servi d'eau; on y a ajouté un décilitre de ce liquide, et l'on a fait bouillir pendant 5 heures, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps; la liqueur suffisamment étendue, saturée avec de la craie, filtrée et évaporée, a fourni un sirop, lequel, abandonné pendant environ un mois, a donné des cristaux grenus qui adhéraient assez fortement au fond du vase où ils s'étaient formés, et d'une saveur sucrée très marquée; on a décanté le liquide sirupeux surnageant, et lavé ces cristaux avec de l'alcool affaibli, qui les a dépouillés du sirop dont ils étaient imprégnés; exprimées dans un linge et soumis à une nouvelle cristallisation, ils étaient passablement purs » (Braconnot, *Mémoire sur la conversion des matières animales en nouvelles substances par le moyen de l'acide sulfurique*).

A la suite du glycocolle, viennent se ranger un certain nombre de corps homologues, jouant, comme lui, le rôle de bases vis-à-vis des acides, et le rôle d'acides vis-à-vis des bases ou des alcools; tels sont la lactamine ou alaline, la leucine, etc.

Leucine. — Elle a été découverte par Proust, en 1819, dans la putréfaction du gluten et du fromage sous l'influence de l'eau. L'année suivante, elle a été décrite sous le nom de leucine par Braconnot, qui l'a obtenue en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fibre musculaire.

« Un morceau de chair de bœuf bien divisé, dit Braconnot, a été mis en contact avec une grande quantité d'eau qu'on a renouvelée plusieurs fois pour en séparer toutes les parties solubles, et on a exprimé graduellement et fortement la matière fibreuse dans une toile. 30 gr. de cette fibrine, mélangés avec autant d'acide sulfurique, s'y sont ramollis et dissous sans que l'acide se colorât, et sans qu'il se dégageât d'acide sulfureux; on a exposé le mélange à la chaleur, pour favoriser la dissolution de quelques grumeaux, et on l'a laissé refroidir afin de pouvoir en séparer une couche de graisse, quoiqu'on ait eu la précaution de choisir une partie très maigre; on a étendu la dissolution avec un décilitre d'eau, et on l'a fait bouillir pendant près de 9 heures, en renouvelant l'eau de temps en temps; puis on a saturé avec de la craie: la liqueur filtrée a fourni, par l'évaporation, un extrait qui n'était point sensiblement sucré, mais qui avait une saveur très marquée d'osmazome, au point qu'il me paraît qu'on pourrait la faire servir dans la préparation du bouillon. Cet extrait, broyé avec de la potasse, a laissé dégager de l'ammoniaque. Exposé au feu, il a brûlé avec boursou-

flement, en laissant un charbon facile à incinérer. Sa dissolution ne s'est point putréfiée à une douce chaleur longtemps continuée. On a fait bouillir, à plusieurs reprises, cet extrait avec de l'alcool à 35° Baumé ; les liqueurs réunies ont laissé déposer, par le refroidissement, environ un gramme d'une matière blanche particulière, que je désignerai provisoirement par le nom de leucine (λευκός, blanc). »

ACIDE LACTIQUE $C^6H^4(H^2O^2)O^4$.

L'acide lactique a été découvert, en 1780, par Schéele dans le petit-lait. « J'ai fait évaporer le petit-lait tiré du lait, dit Schéele, jusqu'à ce qu'il en restât à peu près le huitième. Pendant ce temps-là tout le fromage s'en sépara, après quoi je filtrai l'acide. Pour en obtenir la *terre animale* (phosphate basique de chaux), je ne vis pas d'autre moyen que de saturer l'acide d'eau de chaux, qui a la propriété de précipiter cette terre. Cela fait, je filtrai la dissolution, et la délayai avec trois fois autant d'eau. Pour retirer ensuite la chaux de son dissolvant, l'acide saccharin (acide oxalique) m'offrait un excellent moyen : j'en fis dissoudre un peu dans de l'eau ; j'en jetai dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle ne précipitât plus de saccharte calcaire (oxalate de chaux), et j'eus grande attention à ne pas mettre trop d'acide saccharin, ce qu'il était facile d'éprouver par l'eau de chaux. Il restait maintenant à séparer les autres matières de l'acide du lait ; je fis, en conséquence, évaporer l'acide jusqu'à consistance de miel : après cela, l'acide épaissi fut redissous dans l'esprit de vin rectifié ; par là le sucre de lait, aussi bien que tous les mélanges étrangers qui n'appartenaient pas à l'acide, en furent séparées, et l'acide se trouva seul dissous dans l'esprit de vin, qui fut alors filtré. J'ajoutai un peu d'eau pure à cette dissolution ; je redistillai l'esprit, et, pour lors, l'acide du lait resta dans la cornue aussi pur qu'il est possible, à mon avis, de l'obtenir par les moyens chimiques. »

En 1802, Bouillon-Lagrange publia sur l'acide lactique une suite d'expériences, d'après lesquelles il conclut que l'acide lactique n'est autre chose que l'acide acétique souillé par un peu de substance saline et de matière animale. Thénard tira la même conclusion de ses expériences, en 1806. Berzélius, en 1808, examina de nouveau cet acide, exposa en détail ses propriétés et en établit pleinement la nature particulière.

La composition de l'acide lactique a été établie par Mitscherlich et par Liebig.

M. Pasteur a démontré que cet acide provient de la fermentation du sucre de lait sous l'influence d'un ferment organisé particulier.

Wurtz et M. Wislicenus en ont effectué la synthèse.

Acide sarcolactique. — En 1807, Berzélius découvrit l'acide lactique dans le liquide qui imprègne les tissus musculaires. Plus tard, Liebig montra que cet acide lactique diffère de l'acide lactique de fermentation, et lui donna le nom d'acide sarcolactique.

ACIDE OXALIQUE. $C^4H^2O^8$

L'acide oxalique a été observé, dès 1773, par Savary (*De sale acetosellæ*), puis ensuite par Wiegleb, en 1779, dans la distillation sèche du sel d'oseille. Il a été obtenu à l'état de pureté par Schéele, en 1784 ; le même chimiste a montré son identité avec l'*acide saccharin*, obtenu, en 1776, par Bergman.

« Le sucre, dit Bergman, étant à juste titre considéré comme un sel essentiel, personne ne révoquera en doute qu'il y existe un principe acide ; on peut, en effet, le séparer et l'obtenir en cristaux par le procédé suivant :

A. Que l'on mette dans une cornue tubulée une once de sucre très blanc pulvérisé, et trois onces d'acide nitreux concentré (a. nitrique), au point que sa pesanteur soit à peu près à celle de l'eau distillée comme 1,567 : 1,000.

B. La dissolution faite, et la partie la plus phlogistiquée de l'acide nitreux étant évaporée, on adapte à la cornue un récipient, et on entretient un feu doux. Il se dégage alors une grande quantité d'air nitreux.

C. Lorsque la liqueur devient brune, on ajoute trois onces du même acide nitreux, et on la fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne passe plus de vapeurs rouges ni d'acide fumant.

D. On verse enfin la liqueur dans un plus grand vase, et il se forme, pendant le refroidissement, des cristaux prismatiques, quadrilatères, longs et étroits, assemblés communément les uns aux autres sous un angle de 45 degrés, qui, recueillis et desséchés sur le papier gris, pèsent 1 drachme 1/2 et 19 grains.

E. La même liqueur remise dans la cornue avec 2 onces de nouvel acide nitreux, et tenue en ébullition jusqu'à ce que les vapeurs rouges diminuent, fournira encore, pendant le refroidissement, 1/2 drachme et 13 grains de petits cristaux en aiguilles.

F. La liqueur restante est épaisse et visqueuse ; si on y verse, à différentes reprises, jusqu'à 2 onces d'acide nitreux, on obtient, par le moyen de l'ébullition et de l'évaporation à siccité, une masse saline brune, gluante, déliquescente, qui, après la dessiccation parfaite, est du poids de 1/2 drachme, mais qui éprouve un déchet de près de moitié lorsqu'on la purifie.

G. Tous les cristaux que l'on a ainsi obtenus, et principalement ceux que l'on a recueillis de la dernière opération (F) doivent être redissous et cristallisés de nouveau. »

« Nous nommons ce sel *acide de sucre,* ajoute Bergman, non qu'il ne se trouve que dans le sucre, mais parce que de toutes les matières que nous avons éprouvées jusqu'à présent, c'est celle qui en donne le plus abondamment et dans un plus grand degré de pureté. »

Quelques années après, Schéele isola l'acide oxalique par le procédé suivant : Après avoir fait dissoudre dans l'eau le sel d'oseille, il satura la dissolution par l'ammoniaque, puis ajouta à la liqueur une dissolution d'acétate de plomb ; l'oxalate de plomb se précipita. Il filtra afin de recueillir le sel de plomb sur le filtre, le lava avec soin à l'eau chaude, puis le décomposa par la quantité

d'acide sulfurique strictement nécessaire ; il se forma du sulfate de plomb, tandis que l'acide oxalique devenait libre. Il filtra et évapora la liqueur ; par le refroidissement, l'acide oxalique cristallisa.

Schéele fit remarquer que, dans la préparation de cet acide, il faut préférer l'acétate de plomb à la chaux, parce que l'acide sulfurique ne déplace pas tout l'acide oxalique, qui a la plus grande affinité pour la chaux.

Il montra l'identité de l'acide saccharin de Bergman avec l'acide oxalique, en combinant l'acide du sucre avec la potasse, et en constatant que le sel ainsi obtenu est en tout semblable au sel d'oseille.

La composition de l'acide oxalique a été établie par Dulong.

M. Berthelot en a fait la synthèse en traitant le carbone par l'acide chromique, et Wurtz en oxydant le glycol :

$$2C^2 + 3O^3 + H^2O^2 = C^4H^2O^8$$

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2O^4 = C^4H^2(O^4)(O^4) + 2H^2O^2.$$

OXAMIDE $C^4H^4Az^2O^4$

Ce corps, qui a été obtenu pour la première fois, en 1817, par Banhof en faisant réagir l'éther oxalique sur l'ammoniaque, n'est bien connu que depuis les travaux de Dumas, en 1830. (Voir *amides*).

« L'oxamide, dit Dumas, est un produit qui se forme par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque. Jusqu'à ce qu'on puisse donner à ce corps un nom plus systématique, j'ai cru pouvoir le désigner par celui d'*oxalammide* ou *oxamide*, nom qui indique à la fois qu'il est formé aux dépens de l'acide oxalique et de l'ammoniaque, et que, sous diverses influences, il reproduit de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. L'oxamide fournit, quand on la traite par la potasse, 36 p. 100 d'ammoniaque, et cependant elle ne contient pas d'ammoniaque ; par le même traitement, elle donne 82 p. 100 d'acide oxalique, et elle ne contient pas d'acide oxalique. Ces propriétés curieuses rattachent l'oxamide, comme on voit, d'une part, aux phénomènes bien connus de la formation de l'ammoniaque dans le traitement des matières animales par la potasse ; de l'autre, aux nouvelles observations de MM. Vauquelin et Gay-Lussac sur le développement de l'acide oxalique dans le traitement des matières organiques par la potasse.

« Quand on soumet l'oxalate d'ammoniaque à la distillation, cette substance éprouve un mode de décomposition que je n'ai jamais observé dans aucune matière organique. Elle perd de l'eau d'abord, et ses cristaux deviennent opaques ; puis la matière fond et bouillonne, mais seulement dans les portions qui reçoivent plus immédiatement l'impression du feu. Les parties qui fondent se détruisent et disparaissent rapidement, en sorte que la masse conserve son aspect primitif, et qu'il faut examiner l'opération de très près, pour apercevoir les couches minces de matière en fusion. La distillation achevée, on trouve

quelques traces d'un produit charbonneux très léger dans la cornue. Tout le reste s'est volatilisé.

« Dans le récipient, on trouve de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque. Cette eau tient en suspension une matière floconneuse, d'un blanc sale. Le col de la cornue présente ordinairement des cristaux de carbonate d'ammoniaque, et, en outre, un épais dépôt d'une matière d'un blanc sale. Ce dépôt, ainsi que la matière que l'eau tient en suspension, sont l'un et l'autre la nouvelle matière ou l'*oxamide*. Pour l'isoler, on délaie le tout dans l'eau ; on jette sur un filtre, et on lave à grande eau. L'oxamide est insoluble ou à peine soluble à froid ; elle reste sur le filtre.

« Pendant tout le cours de la distillation, il se dégage des gaz ; mais ces gaz varient de nature. Au commencement, on obtient de l'ammoniaque ; bientôt après, de l'acide carbonique, et par suite du carbonate d'ammoniaque, qui se dissout en partie dans l'eau, qui cristallise en partie dans le récipient, et qui se dépose même en cristaux dans les premières cloches, où il se forme évidemment, à mesure que l'acide carbonique s'y mêle à l'ammoniaque déjà dégagée. A l'acide carbonique, se trouve mêlé de l'oxyde de carbone d'abord en grande quantité en apparence : mais cela tient à ce que l'ammoniaque dégagée s'empare de l'acide carbonique et laisse l'oxyde de carbone ; car, lorsque l'ammoniaque est saturée, on les rencontre presque à volumes égaux. Enfin, à ces deux gaz qui se dégagent seuls pendant quelque temps se mêle du cyanogène en quantités variables vers la fin de la distillation.

« La distillation de l'oxalate d'ammoniaque fournit donc de l'ammoniaque, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, du cyanogène et de l'oxamide. L'oxamide forme une assez faible portion des produits, car de 100 parties d'oxalate d'ammoniaque, on en obtient 4 ou 5 d'oxamide seulement. »

ACIDE OXAMIQUE $C^4H^3AzO^6$

L'acide oxamique a été découvert, en 1842, par Balard, dans les produits qui résultent de la décomposition du bioxalate d'ammoniaque par la chaleur.

« Quand on expose le bioxalate d'ammoniaque cristallisé à l'action de la chaleur ménagée par l'emploi du bain d'huile, le sel, qui d'abord s'effleurit ou éprouve la fusion aqueuse, selon qu'il a retenu en cristallisant une plus ou moins grande quantité d'eau, perd cette eau et commence à se fondre de la fusion ignée, et à se décomposer quand le thermomètre plongé dans le bain indique une température de 220 à 230°. Cette fusion ne s'observe d'abord que sur les portions du sel voisines des parois de la cornue, et l'on conçoit que la chaleur ne se propageant que lentement dans cette masse peu conductrice, mettrait beaucoup de temps à atteindre les parties centrales et n'en éleverait ainsi les divers points qu'à des températures très inégales. Mais si par l'ouverture supérieure de la cornue, qu'il faut avoir le soin de choisir tubulée, on opère le mélange de la portion du sel qui est déjà fondue avec celle qui ne l'est pas en-

core, la totalité se ramollit bientôt et forme une masse d'abord presque fluide, ensuite pâteuse, qui se boursoufle fortement à la suite d'un dégagement gazeux abondant opéré dans son sein. Ce dégagement gazeux, qui l'agite constamment et en mêle les diverses portions, répartit également la chaleur et maintient la décomposition uniforme dans toute la matière, ce qui, sans cette circonstance, serait bien loin d'avoir lieu.

« Les gaz qui se dégagent sont ceux qui accompagnent la décomposition de l'acide oxalique par le feu : ils consistent en un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, dans lequel ce dernier prédomine. Il se condense dans le récipient une quantité notable d'acide formique ; dans ce récipient et dans le col de la cornue, on trouve une petite proportion d'oxamide très blanche.

« Tant que le boursouflement se manifeste, la liqueur qui coule dans le récipient est acide, et l'addition de la potasse n'en élimine point d'ammoniaque. Mais si, lorsque le dégagement gazeux a cessé, on continue l'action de la chaleur, la décomposition change de mode et les résultats changent aussi de nature. Il se forme alors entre autres produits une matière jaune de saveur amère ; de l'hydrocyanate et du carbonate d'ammoniaque se dégagent, et la liqueur qui se condense dans l'allonge fait effervescence en tombant dans la liqueur acide que contient le récipient. A ce signe il faut mettre fin à l'opération, car la chaleur décomposerait peu à peu la totalité de la matière et détruirait ainsi les composés qu'elle a contribué à produire.

« La matière fixe qui reste dans la cornue se présente sous la forme d'une masse poreuse et légère, à peine colorée en jaune si la chaleur a été convenablement ménagée, mais d'une teinte rousse assez foncée si l'action de cet agent a été poussée trop loin. L'eau froide, en agissant sur cette masse, laisse comme insoluble de l'oxamide colorée, et dissout une matière qui n'est plus du bioxalate d'ammoniaque, car la dissolution aqueuse dont la réaction est acide, neutralisée par l'ammoniaque, ne blanchit pas par les dissolutions étendues des sels de chaux et de baryte, mais produit avec ces dissolutions concentrées un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante. Celle-ci, par son refroidissement, laisse déposer des cristaux bien distincts, souvent colorés en jaune, mais qui peuvent être obtenus incolores et purs, par un traitement au moyen du charbon animal et une nouvelle cristallisation.

« Ces cristaux contiennent à l'état de sel un acide particulier que je désignerai sous le nom d'acide oxamique. »

En traitant l'oxamate de baryte par l'acide sulfurique étendu de beaucoup d'eau, l'acide oxamique est mis en liberté ; en laissant évaporer spontanément la liqueur, on obtient l'acide oxamique.

ACIDE SUCCINIQUE. $C^8H^6O^8$

L'acide succinique a été signalé, dès 1550, par Agricola, qui le désigna sous le nom de *sel volatil de succin*, parce qu'il le préparait par la distillation sèche du succin ; mais sa nature resta longtemps inconnue.

Barchusen et Boulduc sont les deux premiers chimistes qui, vers la fin du XVIIe siècle, reconnurent la nature acide du sel volatil de succin. Cette opinion fut généralement adoptée. Mais quel était l'acide de ce sel ? Etait-ce bien un acide particulier ? Hofman, se basant sur ce que le succin se trouve en Prusse sous des couches de matières remplies de pyrites, crut que ce sel contenait de l'acide sulfurique. Bourdelin fit détoner un mélange de 2 parties de nitre avec une partie de succin, et lessiva le résidu avec de l'eau distillée. Cette liqueur précipita une dissolution d'azotate d'argent et une dissolution d'azotate de mercure ; il en conclut que le sel de succin contenait de l'acide muriatique.

Boyle et Lemery reconnurent que ce prétendu sel était un acide.

Pott semble être le premier qui démontra par ses expériences que cet acide était différent de tous les autres.

La composition de l'acide succinique a été établie par Berzélius. Sa synthèse a été effectuée par Maxwell Simpson.

SUCCINAMIDE. $C^8H^8Az^2O^4$

La succinamide prend naissance dans les mêmes conditions que l'oxamide : elle a été découverte par Fehling.

SUCCINONITRILE. $C^8H^4Az^2$

Ce corps a été découvert, en 1860, par Maxwell Simpson.

ACIDE SUCCINAMIQUE. $C^8H^7AzO^6$

Cet acide, qui dérive du succinate acide d'ammoniaque, a été découvert par Fehling.

SUCCINIMIDE. $C^8H^5AzO^4$

Ce corps, qui diffère du succinate acide d'ammoniaque par la perte de 4 équivalents d'eau, a été découvert par Darcet.

ACIDE MALIQUE. $C^8H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4)$

Schéele, après la découverte de l'acide citrique, voulut s'assurer si l'acide des pommes, des baies et d'autres fruits aigres, était le même que l'acide du citron. Il s'aperçut bientôt que ces fruits renferment, pour la plupart, un acide particulier (acide malique). Pour obtenir l'acide renfermé dans les pommes, il employa le procédé d'extraction dont il s'était servi pour obtenir l'acide oxalique. Il ajouta dans du jus de pommes de l'acétate de plomb, qui forma un sel

qu'il recueillit. qu'il lava et qu'il délaya dans l'eau. Il versa dans la liqueur la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire ; il se forma du sulfate de plomb, tandis que l'acide des pommes était mis en liberté. Il filtra et évapora la liqueur ; il obtint ainsi l'acide qui plus tard fut nommé acide malique (*malum*, pomme) et en étudia les principales propriétés.

La composition de l'acide malique a été établie par Liebig. Ses propriétés optiques et cristallographiques ont été étudiées par M. Pasteur. Ce dernier savant a obtenu l'*acide malique inactif* en traitant par l'acide azoteux l'acide aspartique inactif. L'acide malique inactif est une combinaison d'acide malique droit et d'acide malique gauche, combinaison optiquement inactive par compensation et dédoublable en ses composants.

ACIDE TARTRIQUE. $C^8H^6O^{12}$

Le *tartre des vins* ou bitartrate de potasse est connu depuis l'époque où l'on a commencé à conserver les vins, c'est-à-dire depuis la plus haute antiquité, mais l'acide qu'il contient n'a été isolé qu'en 1769 par Schéele : celui-ci communiqua son procédé à Retzius qui le publia dans les Mémoires de Stockholm en 1770. On fait dissoudre 2 livres de cristaux de tartre dans l'eau bouillante, on y jette peu à peu de la craie lavée, séchée et réduite en poudre, jusqu'à ce qu'elle n'occasionne plus d'effervescence. La saturation achevée et la liqueur refroidie, on décante celle-ci sur un filtre afin de recueillir le tartrate de chaux.

La liqueur filtrée contient encore du tartrate de potasse (moitié du poids du tartre employé) que l'on peut retirer par cristallisation. Le tartrate de chaux est lavé, puis mis en digestion, avec un mélange de 9 onces $^1/_2$ d'acide vitriolique concentré et de 5 livres 5 onces d'eau, pendant douze heures, en ayant soin de remuer de temps en temps ; il se forme du sulfate de chaux, tandis que l'acide tartrique devient libre. On filtre, on lave, on réunit toutes les liqueurs et on évapore à cristallisation.

La composition de l'acide tartrique a été établie, en 1815, par Berzélius. Le même chimiste reconnut, en 1830, l'isomérie de l'acide tartrique avec l'acide racémique ou acide paratartrique, composé isolé, en 1822, par Kestner de Thann. Mais les relations qui existent entre ces deux corps demeurèrent obscures jusqu'aux travaux de M. Pasteur (1848). (Voir *Polarisation rotatoire*, t. I.)

« Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie de tous les tartrates, dit Pasteur, je me hâtai d'étudier avec soin le paratartrate double de soude et d'ammoniaque ; mais je vis que les facettes hémiédriques, correspondant à celles des tartrates isomorphes, étaient placées, relativement aux faces principales du cristal, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur les différents cristaux que j'avais obtenus. Prolongées respectivement, ces facettes donnaient deux tétraèdres symétriques.

« Je séparai avec soin les cristaux hémièdres à droite, les cristaux hémièdres à gauche ; j'observai séparément leurs dissolutions dans l'appareil de polarisation de M. Biot, et je vis, avec surprise et bonheur, que les cristaux hémièdres

à droite déviaient à droite, que les cristaux hémièdres à gauche déviaient à gauche le plan de polarisation. Ainsi, je pars de l'acide paratartrique des chimistes, j'obtiens à la manière ordinaire le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, et la dissolution laisse déposer, après quelques jours, des cristaux qui ont tous exactement les mêmes angles, le même aspect ; et pourtant, à coup sûr, l'arrangement moléculaire dans les uns et dans les autres est tout à fait différent. Le pouvoir rotatoire l'atteste, ainsi que le mode de dissymétrie des cristaux. Les deux espèces de cristaux sont isomorphes et isomorphes avec le tartrate correspondant ; mais l'isomorphisme se présente là avec une particularité jusqu'ici sans exemple : c'est l'isomorphisme de deux cristaux dissymétriques qui se regardent dans un miroir. Cette comparaison rend le fait d'une manière très juste. En effet, si dans l'une et l'autre espèce de cristaux je suppose prolongées les facettes hémiédriques jusqu'à leurs rencontres mutuelles, j'obtiens deux tétraèdres symétriques, inverses l'un de l'autre, et que l'on ne peut superposer, malgré l'identité parfaite de toutes leurs parties respectives. De là j'ai dû conclure que j'avais séparé, par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque, deux groupes atomiques symétriquement isomorphes, intimement unis dans l'acide paratartrique. On va voir, en effet, que ces deux espèces de cristaux, qui n'ont d'autre différence que celle de la symétrie de position de l'image dans un miroir à la réalité qui la produit, représentent deux sels distincts d'où l'on peut extraire deux acides différents. Si l'on traite par une solution de soude caustique la dissolution des cristaux hémièdres à gauche, déviant à gauche, de manière à chasser l'ammoniaque, on obtient un sel de soude qui dévie à gauche le plan de polarisation ; et si l'on traite de même la dissolution des cristaux hémièdres à droite, déviant à droite, on obtient un sel de soude qui dévie à droite. La même expérience réussit en chassant directement l'ammoniaque par la chaleur. Ainsi le changement de la base n'a pas changé le caractère optique. Ceci pouvait s'attendre de l'analogie avec les tartrates alcalins dans lesquels la substitution d'une base alcaline à une autre ne change pas le sens de la polarisation.

« Quant à l'extraction complète des deux acides, voici comment j'ai opéré : J'ai précipité, par un sel de baryte, séparément les dissolutions des deux espèces de cristaux, et j'ai isolé l'acide des sels de baryte par l'acide sulfurique. On obtient un acide déviant à gauche avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à gauche, un acide déviant à droite avec le sel de baryte provenant des cristaux hémièdres à droite. »

Pasteur montra donc ainsi l'existence de deux acides tartriques différents : l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche. Les cristaux d'acide tartrique présentent, ainsi que le montrent les fig. 79 et 80, des hémédries dissymétriques, c'est-à-dire que ces cristaux ne sont pas superposables ; l'un est l'image de l'autre vu par réflexion dans un miroir. Si l'on fait dissoudre, d'une part, les cristaux



Fig. 79. — Acide tartrique droit.



Fig. 80. — Acide tartrique gauche.

hémiédriques à gauche, on obtient des solutions ayant même pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, sauf le sens. La solution des cristaux hémiédriques à droite fera dévier la lumière polarisée à droite, tandis que celle des cristaux hémiédriques à gauche la fera dévier vers la gauche. Ces deux acides tartriques ont même composition, même densité, même solubilité, mêmes propriétés, et ne diffèrent l'un de l'autre que par leur action sur la lumière polarisée, action qui est liée à la position qu'occupent les facettes hémiédriques sur les cristaux. L'acide tartrique droit forme des sels qui font toujours tourner à droite le plan de polarisation, et l'acide gauche des sels qui le font toujours dévier à gauche.

L'acide racémique n'est, ainsi que l'a montré M. Pasteur, qu'une combinaison à équivalents égaux des deux acides tartriques, droit et gauche. L'acide racémique, étant formé de quantités égales de deux corps doués de pouvoirs rotatoires égaux et de sens contraire, n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée.

Quelques racémates, le racémate de soude et d'ammoniaque pur, par exemple, se séparent de leurs solutions en tartrates droits et en tartrates gauches (fig. 81 et 82).



Fig. 81. — Tartrate droit de soude et d'ammoniaque.

Fig. 82. — Tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

C'est ce fait qui a permis à M. Pasteur, ainsi que nous venons de le voir, de séparer les deux acides tartriques.

L'acide tartrique inactif, découvert par M. Pasteur dans les produits de l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine, est, comme l'acide racémique, inactif sur la lumière polarisée, mais ne peut pas, comme lui, être dédoublé en acide droit et en acide gauche.

ACIDE CITRIQUE $C^{12}H^{8}O^{14}$.

L'acide citrique a été découvert par Schéele, en 1784. « On a douté jusqu'à ce jour, dit Schéele, que le jus de citron put être réduit en cristaux, parce qu'on avait observé, dans plusieurs expériences, que cette liqueur refusait de prendre l'état concret, lors même qu'elle avait été évaporée en consistance de sirop. J'ai fait sur cela plusieurs essais que j'ai communiqués à notre Académie, et qui m'ont fait découvrir le moyen d'atteindre le but.

« J'imaginais d'abord que c'était la substance visqueuse qui se trouvait dans le jus de citron qui empêchait sa cristallisation ; je mêlai, en conséquence, ce suc rapproché avec de l'esprit de vin rectifié, et tout se coagula. Après cela, je jetai le mélange sur le filtre, et j'abandonnai à l'évaporation la liqueur qui avait passé; mais il ne s'y forma point de cristaux.

« Je pensai encore que l'obstacle pouvait venir de la matière savonneuse abon-

dante que l'esprit de vin tient en dissolution ; pour l'en séparer, j'ai employé le même procédé qui est en usage pour retirer l'acide tartareux essentiel (acide tartrique) de l'acidule tartareux ou crème de tartre. Je saturai, en conséquence, le jus de citron pendant qu'il était bouillant dans une cucurbite, avec de la craie pulvérisée dont j'avais auparavant pris le poids ; elle se précipita sous forme de sel neutre fort semblable au tartre calcaire. L'eau qui surnageait contenait la matière visqueuse et savonneuse, et l'acide citronien pur s'était uni à la terre calcaire. Ce précipité fut édulcoré dans l'eau tiède jusqu'à ce qu'elle n'y prit aucune couleur (il ne s'en dissout dans cette opération qu'une très petite quantité, à peu près comme de la sélénite) ; après cela on versa sur le précipité autant d'acide vitriolique d'Angleterre qu'il en fallait pour la saturation de la craie qu'on avait employée, ayant eu d'abord la précaution d'étendre cet acide de dix parties d'eau. On laissa boullir ce mélange quelques minutes dans une cucurbite ; quand il fut refroidi, on filtra pour séparer l'acide de la sélénite, et on procéda au surplus comme pour l'acide tartareux.

« Il faut essayer si l'acide évaporé jusqu'en consistance de sirop clair ne tient pas encore de la chaux en dissolution ; on le reconnaît en y mêlant un peu d'acide vitriolique qui y occasionne un précipité séléniteux. Dans ce cas, il faut ajouter encore de l'acide vitriolique dans le mélange, car la plus petite partie de chaux dissoute empêcherait absolument la cristallisation de l'acide citronien. Cette cristallisation réussit également à chaud et à froid ; quand il y aurait un peu d'acide surabondant, il resterait dans la liqueur. »

En l'an V, Dizé, pharmacien à Paris, répéta en grand le procédé de Schéele ; il obtint l'acide citrique sous forme de cristaux *très volumineux, presque gigantesques*, suivant l'expression de Fourcroy.

La même année, Vauquelin publia des recherches étendues sur l'acide citrique et les citrates, et la plupart des faits observés par Vauquelin ont été acquis à la science. Les recherches de ce chimiste furent tellement complètes, qu'en les citant, Fourcroy dit que « l'acide du citron est aujourd'hui un des mieux connus de tous ceux qu'offrent les végétaux. »

La première analyse de l'acide citrique fut effectuée par Gay-Lussac et Thénard, en 1811.

La composition de l'acide citrique a été établie par Berzélius.

Sa synthèse a été effectuée par MM. Grimaux et Adam.

ACIDE MUCIQUE $C^{12}H^{10}O^{16}$.

Cet acide a été découvert par Schéele, en 1780, dans les produits de la réaction de l'acide azotique sur le sucre de lait. « Pendant l'opération, dit-il, il se sépara une poudre blanche de la dissolution. Je crus d'abord que cette poudre pouvait n'être autre chose que du saccharte calcaire (oxalate de chaux), parce que j'imaginai que, comme le lait tient toujours un peu de terre calcaire, il était possible que cette même terre existât aussi dans le sucre de lait, et formât par conséquent une de ses parties constituantes, qui, par son union avec l'acide du sucre,

aurait produit le saccharte calcaire dont il s'agit : mais une seconde expérience m'a fait voir que je m'étais trompé ; car, ayant versé de l'acide saccharin (acide oxalique) dans une dissolution de sucre de lait, je n'ai aperçu aucune précipitation. Cette poudre jetée dans un creuset rougi, a brûlé comme de l'huile, et a à peine laissé après elle quelques traces de cendres.

« Une demi-once de cette poudre fut dissoute dans trente onces d'eau bouillante dans un ballon de verre, et la dissolution refroidie fut filtrée. Cette dissolution avait un goût acide ; elle rougissait l'infusion de tournesol et faisait effervescence avec la craie. »

ACIDE MÉCONIQUE $C^{14}H^{4}O^{14}$.

L'acide méconique a été découvert, en 1805, par Sertuerner dans l'opium, en même temps que la morphine à laquelle il est combiné. Il a été successivement étudié par Robiquet, Séguin, Choulant, Vogel, etc. Sa composition a été établie par Liebig.

ACIDE QUINIQUE $C^{14}H^{12}O^{12}$.

L'acide quinique a été découvert, en 1790, par Hofmann, qui reconnut sa présence dans le quinquina.

Deschamps, pharmacien à Lyon, obtenait, vers 1800, un sel particulier auquel les médecins de Lyon attribuaient des propriétés fébrifuges. Pour préparer ce sel, Deschamps mettait le quinquina en macération dans l'eau froide, concentrait ensuite la liqueur par évaporation, puis l'abandonnait au repos ; des cristaux se déposaient peu à peu.

En 1806, Vauquelin examina ces cristaux et reconnut qu'ils étaient formés de quinate de chaux. En précipitant la chaux par l'acide oxalique, filtrant, concentrant la liqueur filtrée et laissant cristalliser, il obtint l'acide quinique.

L'acide quinique a donc été découvert une seconde fois par Vauquelin, qui ignorait le travail d'Hofmann.

QUINONE $C^{12}H^{4}O^{4}$.

La quinone a été découverte, en 1838, par Woskresensky, dans l'oxydation de l'acide quinique par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

HYDROQUINONE $C^{12}H^{6}O^{4}$.

L'hydroquinone a été découverte, en 1838, par Wöhler, qui l'obtint par la distillation sèche de l'acide quinique et par l'action de l'acide sulfureux sur la quinone.

C'est Laurent qui établit, le premier, la vraie formule de la quinone et de l'hydroquinone, ainsi que celles de leurs dérivés.

Alcool tétratomique et alcools hexatomiques.

ALCOOL TÉTRATOMIQUE

ÉRYTHRITE $C^8H^{10}O^8$.

L'érythrite a été découverte, en 1848, par Stenhouse, dans les lichens ; elle résulte du dédoublement de l'érytrine. Stenhouse lui donna le nom d'*érythroglucine* et lui assigna pour formule $C^{10}H^{26}O^{10}$, tandis que Strecker la représentait par $C^8H^{20}O^8$. Gerhardt l'envisageait comme un homologue de la mannite, c'est-à-dire $C^7H^{16}O^6$. La véritable composition de l'érythrite a été fixée par de Luynes, qui l'a tranformée très nettement en hydrate de butylène. D'après le travail de ce chimiste, l'érythrite constitue donc un alcool tétratomique qui existe dans les lichens à l'état d'érythrine, fait prévu par les recherches antérieures de M. Berthelot, qui plaçait l'érythrite entre la glycérine (alcool triatomique) et la mannite (alcool hexatomique).

ALCOOLS HEXATOMIQUES

MANNITE $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$.

La mannite a été découverte, en 1806, par Proust, qui l'a retirée de la manne. « La dissolution alcoolique de la manne, abandonnée à l'air, se prend en une masse poreuse, composée de filaments cristallins très menus et de parties grenues, qui ressemblent par leur légèreté au bel algaric blanc. »

Liebig en fixa la composition en 1833.

Sa fonction chimique a été établie par M. Berthelot.

DULCITE $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$.

La dulcite, isomère de la mannite, a été extraite par Laurent de la manne de Madagascar, en 1850.

Sa fonction chimique et sa formule ont été établies par M. Berthelot.

SORBITE $C^{12}H^{14}O^{12}$.

La sorbite, isomère avec la mannite et la dulcite, a été découverte par Boussingault dans les baies du sorbier.

CHAPITRE VII

GLUCOSES ET POLYGLUCOSIDES

GLUCOSES

Les glucoses sont des principes sucrés capables de fermenter au contact de la levûre de bière ; elles sont rapidement détruites par les alcalis et réduisent le tartrate cupro-potassique. Desséchées à 100°, elles sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Elles jouent, en général, le rôle d'alcools polyatomiques, ainsi que l'a établi M. Berthelot.

GLUCOSE ORDINAIRE OU SUCRE DE RAISIN $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Le sucre de raisin a été découvert, en 1802, par Proust. « Un sucre d'une espèce nouvelle, dit-il dans son *Mémoire sur le sucre de raisin*, dont l'existence n'avait été soupçonnée jusqu'ici que collectivement avec ces substances douces et agréables que l'on savait faire le fonds de la saveur de nos fruits, tel est celui que les raisins viennent nous offrir ».

Voici comment Proust préparait le sucre de raisin. « Le suc de raisin contenant des acides qui nuisent à l'extraction du sucre, il est évident qu'il fallait, pour l'obtenir, commencer par l'en délivrer.

« Après avoir écumé le moût, on y jette, tandis qu'il est presque bouillant, de la cendre lessivée, à plusieurs reprises, et aussi longtemps que dure le mouvement d'effervescence. On reconnaît que les acides sont saturés, en goûtant la liqueur qui n'a plus qu'une saveur d'eau sucrée : on continue de cuire ensuite au bouillon, jusqu'à réduction de moitié à peu près ; puis on laisse refroidir dans des cuviers, ou même dans des chaudières, sans qu'il y ait à craindre le vert-de-gris, comme dans la préparation des raisinés. Durant ce repos, le tartre et l'acide citrique, s'il y en a, convertis en sels peu solubles, se déposent avec l'excès des cendres, et le sulfate de chaux qui est propre au suc de raisin ; quant à l'acide des pommes, transformé par la saturation en un sel terreux, qu'on appelle malate de chaux, il reste dans la liqueur, à cause de sa grande solubilité.

« Le moût préparé de cette manière marque de 25 à 26 degrés au pèse-liqueur. Si l'on poussait la cuite au-delà de ce terme, la clarification qui doit suit

vre en serait moins facile, à cause de l'épaississement qu'il commence à prendre : on le bat avec des blancs d'œufs, ou du sang de bœuf ; on chauffe, on écume, on filtre, et on achève de cuire à consistance de sirop, plus ou moins épais, selon l'usage auquel on le destine. Ce raisiné privé de ses acides principaux, répond, comme on voit, au premier produit des cannes, saturé et cuit au degré où il prend le nom de *moscouade* ».

Après avoir extrait ce sucre du miel, du raisin et de plusieurs autres fruits. Proust en fit une étude générale et le distingua du sucre.

En 1811, Kirchhoff, chimiste de St-Pétersbourg, constata la conversion de l'amidon en sucre par la réaction prolongée de l'acide sulfurique très étendu d'eau. On perfectionna rapidement le procédé de Kirchhoff ; aussi la fabrication de sucre d'amidon, du sucre de fécule, devint-elle bientôt une branche importante d'industrie.

Vogel s'assura que, pendant cette conversion de l'amidon en sucre, il n'y avait aucun dégagement de gaz. De Saussure reconnut que la quantité d'acide sulfurique n'éprouvait pas de diminution pendant l'opération ; il trouva que 100 parties d'amidon deviennent 110,14 parties de sucre. Il analysa le sucre formé et en conclut que le sucre d'amidon est un composé d'amidon et d'eau. L'acide sulfurique faible a pour rôle, dans cette opération, de fixer sur les éléments de la dextrine une certaine quantité d'eau, ce qui explique l'augmentation de poids que l'on constate dans le sucre obtenu.

Braconnot, en 1819, prépara la glucose en traitant par l'acide sulfurique la cellulose (sciure de bois, coton, chanvre, linge).

« 24 gr. de linge usé et bien séché, dit-il, ont été réduits en mucilage avec 34 gr. d'acide sulfurique : le mélange acide, dissous dans une certaine quantité d'eau, a laissé précipiter de la matière ligneuse peu altérée ; desséchée elle pesait 3,6 grammes. La liqueur acide, ainsi étendue d'eau, a été mise en ébullition pendant environ 10 heures ; après quoi on l'a saturée avec du carbonate de chaux. Cette liqueur ne précipitait point le sous-acétate de plomb ; elle ne retenait donc plus de gomme ; on a évaporé et desséché le résidu autant qu'il a été possible, même jusqu'au point qu'il a commencé à répandre une odeur de caramel ; dans cet état il pesait 23,3 gr., qui ont été fournis par 20,4 gr. de linge, abstraction faite de celui qui n'a pas été attaqué.....

« J'ai mis ces 23,3 gr. de matière sucrée en consistance de sirop ; au bout de 24 heures, il a commencé à cristalliser, et, quelques jours après, le tout était solidifié en une seule masse de sucre cristallisé, qui a été pressée fortement entre plusieurs doubles de linge usé ; cristallisé une seconde fois, ce sucre était passablement pur ; mais il peut devenir d'un blanc éclatant étant traité avec le charbon animal. Les cristaux sont en groupes sphériques, qui paraissent formés par la réunion de petites lames divergentes et inégales.....

« Dissous dans l'eau et mélangé avec un peu de levûre, il a fermenté ; la liqueur vineuse qui en est résulté a fourni de l'alcool à la distillation... Il serait inutile d'insister davantage sur les propriétés de ce sucre ; il est évident qu'il est parfaitement identique avec le sucre de raisin ou d'amidon ».

Un fait, déjà entrevu, en 1785, par le Dr Irvine, fut constaté et exploité en

grand, en 1823, par Dubrunfant : c'est la métamorphose de l'amidon en dextrine et en sucre par l'orge germé. Ce n'est que depuis 1833 qu'on connaît le rôle de l'orge germé dans ce cas, grâce aux recherches de Persoz et de Payen. Ces chimistes ont découvert que l'orge germé, comme toutes les autres graines en germination, contient un principe particulier azoté soluble dans l'eau, qu'ils ont nommé *diastase*, qui est surtout caractérisé par l'énergie avec laquelle il détermine le changement de l'amidon en dextrine et en sucre. On a cru pendant longtemps que le premier effet de la diastase était de modifier l'état moléculaire de l'amidon et de le convertir en cette substance isomère qu'on a nommée *dextrine*, et que son second était de changer celle-ci en glucose ; qu'ainsi, avant d'être saccharifié, l'amidon devait toujours passer par l'état intermédiaire de dextrine. Mais, en 1860, M. Musculus a montré que les deux substances, glucose et dextrine, apparaissaient simultanément dès le début de l'opération ; qu'elles continuaient à se produire tant qu'il reste de l'amidon non transformé, et que lorsque celui-ci a disparu entièrement, que la diastase a cessé d'agir, on trouvait toujours pour résultat final un mélange de glucose et de dextrine dans le rapport d'une partie de la première pour deux parties de la seconde. M. Musculus a vérifié, de plus, que la diastase n'avait pas d'action sur la dextrine pure.

La diastase joue, dans la conversion de l'amidon en sucre, le même rôle que les acides faibles ; elle fixe sur l'amidon une certaine quantité d'eau, ce qui le transforme en glucose. La glucose ne diffère, en effet, de l'amidon et de la dextrine que par 7,94 p. 100 d'eau en plus, comme le montrent les analyses suivantes :

	Amidon et dextrine.	Glucose.
Carbone.	44,3	36,36
Eau	55,7	63,64
	100,0	100,00

Dubrunfant et M. Péligot ont fait connaître les principales combinaisons de la glucose avec les bases. Sa fonction alcoolique a été établie par M. Berthelot.

La glucose, suivant ses différentes origines, est appelée aussi *sucre de raisin*, *sucre de fruits*, *sucre de miel*, *sucre d'amidon*, *sucre de diabète*, etc. ; enfin l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée lui a fait donner le nom de *dextrose*.

LÉVULOSE $C^{12}H^{12}O^{12}$

La lévulose, qui doit son nom à son fort pouvoir lévogyre, existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, etc., et, en général, dans tous les fruits acides et sucrés, où elle se trouve associée à poids égaux avec la glucose. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire forme le *sucre de canne interverti* (Dubrunfant). La lévulose constitue presque entièrement la partie incristallisable du miel (Soubeiran). Enfin on obtient la lévulose lorsqu'on modifie l'inuline par l'eau ou par les acides (A. Bouchardat).

Saccharoses.

Les saccharoses, groupe constitué par M. Berthelot, sont des sucres qui ne fermentent qu'après s'être convertis en glucose, en s'assimilant les éléments de l'eau; ils ne sont pas altérés par les alcalis en dissolution et ne réduisent pas la liqueur de Fehling.

Desséchés à 130°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. Ils doivent être regardés comme des éthers mixtes, formés par l'association de deux glucoses isomériques ou identiques.

Le type de ce groupe est le *sucre de canne* ou de *betterave*, lequel est scindable en glucose et lévulose, dont le mélange à poids égaux constitue le sucre interverti.

SUCRE ORDINAIRE $C^{24}H^{22}O^{22}$

Le sucre se rencontre dans un grand nombre de végétaux; il existe dans la canne à sucre, dans la sève de l'érable, du palmier, dans le maïs, la carotte, les citrouilles, les racines de betterave, le sorgho, le palmier axa, etc.

Le sucre était connu des anciens; il est originaire de l'Inde et fut importé en Europe à l'époque des conquêtes d'Alexandre. « L'Arabie produit du sucre (*saccharon*), dit Pline, mais celui de l'Inde est plus estimé. C'est un miel recueilli sur les roseaux, blanc comme les gommes, cassant sous la dent; les plus gros morceaux sont comme une aveline; on ne s'en sert qu'en médecine. » Ce passage de Pline est confirmé par Dioscoride, par Galien et par Paul d'Egine.

Au XIIIe siècle, la canne à sucre fut importée de l'Inde en Arabie; de là elle passa en Nubie, en Egypte et en Ethiopie, puis ensuite dans la Phénicie, dans les îles de l'archipel grec, en Sicile, en Espagne et en Portugal. Sa culture essayée dans le midi de la France ne réussit pas complètement.

Pendant plusieurs siècles, après son introduction dans l'Occident, on n'employa encore le sucre que comme médicament. Cependant peu à peu sa consommation augmenta, et, au temps des croisades, les Vénitiens, qui l'apportaient de l'Orient et le distribuaient aux contrées septentrionales de l'Europe, en firent un commerce très lucratif.

Dans une traduction française manuscrite d'un ouvrage de Barthelemy l'Anglais, intitulé *De Rerum proprietatibus*, faite en 1372 par ordre de Charles V, on lit le passage suivant : « Sucre est en latin appelé *sucara*, et est fait de roseaux qui croissent es viviers qui sont près du Nil; et le suc de ces roseaux est doux comme miel, et en fait-on le sucre par le cuire au feu, ainsi comme l'on fait le sel d'eaue (sel de cuisine) : car on pile ces roseaux, et puis les met-on en la chaudière sur un feu qui n'est pas fort, où il devient dessus comme escume, et puis le meilleur et le plus espais s'en va au fond; et ce qui est vil et plein d'escume demeure par dessus et n'est pas si doux comme l'autre, et ne croque

point entre les dents quand on le mâche, mais se fond tout en eaue. On met le bon sucre, en bons vaisseaux ronds, sécher au soleil, et là s'endurcit et devient blanc, et l'autre demeure jaune. »

Vers le milieu du XVI[e] siècle, la canne à sucre fut transportée dans le Nouveau-Monde et y prit un développement considérable.

Au commencement du XVII[e] siècle, Angelo Sala décrivit, dans son traité de *Saccharologie*, la clarification et le raffinage du sucre au moyen du blanc d'œuf et de la chaux. Il s'attacha à combattre et à détruire le préjugé, que la chaux communique au sucre des qualités malfaisantes. On savait donc, dès cette époque, raffiner le sucre par des moyens analogues à ceux que l'on emploie aujourd'hui.

Le sucre, au XVIII[e] siècle, quoique devenu un objet de première nécessité, était cependant d'une production limitée ; il venait de loin et coûtait cher.

Margraff, dans une dissertation intitulée *Expériences chimiques faites dans le dessein de tirer un véritable sucre de diverses plantes qui croissent dans nos contrées* et publiée dans les Mémoires de l'Académie de Berlin pour l'année 1745, établit que, parmi les plantes indigènes les plus riches en sucre, il faut placer la betterave (rouge et blanche) et la carotte ; que le sucre contenu dans ces plantes est parfaitement semblable au sucre de canne ; que ce sucre y existe tout formé ; que le moyen le plus commode et le plus certain de l'en extraire consiste à dessécher les racines et à les faire bouillir dans l'esprit de vin, qui se charge de sucre et le laisse déposer, sous forme de cristaux, par le refroidissement.

« Les plantes que j'ai soumises, dit Margraff, à un examen chimique pour extraire le sucre de leurs racines, et dans lesquelles j'en ai trouvé effectivement de véritable, ne sont point des productions étrangères ; ce sont des plantes qui naissent dans nos contrées aussi bien que dans d'autres, en assez grande quantité, des plantes communes qui viennent même dans un terrain médiocre, et qui n'ont pas besoin d'une fort grande culture. Telles sont la bette blanche ou poirée, le chervis (*sisarum Dodonæ*) et la carotte (*daucus carotta*). Les racines de ces trois plantes m'ont fourni jusqu'à présent un sucre très copieux et très pur. Les premières marques caractéristiques qui indiquent la présence du sucre emmagasiné dans les racines de ces plantes, sont que ces racines, étant coupées en morceaux et desséchées, ont non seulement un goût fort doux, mais encore qu'elles montrent pour l'ordinaire, surtout au microscope, des particules blanches et cristallines qui tiennent de la forme du sucre. »

Voici comment Margraff décrit son procédé d'extraction :

« Comme le sucre se dissout même dans l'esprit de vin, j'ai jugé que ce dissolvant pourrait peut-être servir à séparer le sucre des matières étrangères ; mais pour m'assurer auparavant combien de sucre pouvait être dissous par l'esprit de vin le plus rectifié, j'ai mis dans un verre deux drachmes du sucre le plus blanc et le plus fin, bien pilé, que j'ai mêlé avec quatre onces d'esprit de vin le plus rectifié ; j'ai soumis le tout à une forte digestion continuée jusqu'à l'ébullition ; après quoi le sucre s'est trouvé entièrement dissous. Tandis que cette solution était encore chaude, je l'ai filtrée et mise dans un verre bien fermé avec un bouchon de liège, où l'ayant gardée environ huit jours, j'ai vu le sucre

se déposer sous forme de très beaux cristaux. Mais il faut bien remarquer que la réussite de l'opération demande qu'on emploie l'esprit de vin le plus rectifié, et que le verre aussi bien que le sucre soient très secs; sans ces précautions, la cristallisation se fait difficilement.

« Cela étant fait, j'ai pris des racines de bette blanche coupées en tranches, et je les ai fait dessécher, mais avec précaution, afin qu'elles ne prissent point une odeur empyreumatique. Je les ai ensuite réduites en une poudre grossière; j'ai pris huit onces de cette poudre desséchée, et je les ai mises dans un verre qu'on pouvait boucher; j'y ai versé seize onces d'esprit de vin le plus rectifié, et qui allume la poudre à canon. J'ai soumis le tout à la digestion au feu, poussé jusqu'à l'ébullition de l'esprit de vin, en remuant de temps en temps la poudre qui se ramasse au fond. Aussitôt que l'esprit de vin a commencé à bouillir, j'ai retiré le verre du feu, et j'ai versé promptement tout le mélange dans un petit sac de toile, d'où j'ai fortement exprimé tout le liquide qui y était contenu; j'ai filtré la liqueur exprimée encore chaude, j'ai versé le liquide filtré dans un verre à fond plat, fermé avec un bouchon de liège, et l'ai gardé dans un endroit tempéré. D'abord l'esprit de vin y est devenu trouble; et, au bout de quelques semaines, il s'est formé un produit cristallin, ayant tous les caractères du sucre, médiocrement pur et composé de cristaux compactes. En dissolvant de nouveaux ces cristaux dans de l'esprit de vin on les obtient plus purs.....

« Cette manière de procéder, ajoute Margraff, à l'extraction du sucre m'ayant paru trop coûteuse, j'ai cru devoir en chercher quelque autre. Je jugeai que ce qu'il y avait de mieux à faire c'était de suivre la route ordinaire, en ôtant à ces racines leur suc par expression. en dépurant le suc exprimé, en l'évaporant pour le soumettre à la cristallisation, et en purifiant les cristaux qui prennent naissance. »

Achard établit, en 1796, une usine d'essai pour extraire le sucre de la betterave. Cet établissement donna d'excellents résultats, et plusieurs fabriques de sucre de betterave s'établirent en Allemagne.

En 1810, la France, pour échapper au monopole commercial de l'Angleterre, s'empressa d'essayer les nouveaux procédés de fabrication de sucre, et Napoléon encouragea la culture de la betterave ainsi que l'industrie du sucre indigène, qui fut dès lors poursuivie avec le plus grand succès.

L'Allemagne, il est vrai, a commencé à extraire le sucre de la betterave, mais c'est à la France que sont dus les développements si considérables et les nombreux perfectionnements de cette fabrication, qui n'a cessé de grandir sous l'influence de Chaptal, Dubrunfaut, Payen, Crespel, Delisle, Derosne, Dumont, Mathieu, Dombasle, Pelouze, etc.

Composition du sucre. — Pour Macquer, le sucre est composé d'un acide uni à une assez grande quantité d'une terre très atténuée et dans l'état mucilagineux, et à une certaine quantité d'huile de l'espèce de celles qui sont douces et non volatiles, laquelle est d'une exacte dissolubilité dans l'eau par l'intermède de l'acide. On ignorait donc encore complètement la composition du sucre vers le milieu du XVIII[e] siècle.

Ce fut Lavoisier qui détermina la nature de ses composants. « Le sucre, dit-il dans son *Traité élémentaire de chimie*, est un véritable oxyde végétal, un oxyde à deux bases ; il est composé d'hydrogène et de carbone portés à l'état d'oxydes par une certaine proportion d'oxygène ; ces trois principes sont dans un état d'équilibre qu'une force très légère suffit pour rompre ; une longue suite d'expériences faites par différentes voies et que j'ai répétées bien des fois, m'a appris que les proportions des principes qui entrent dans la composition du sucre sont à peu près les suivants :

Hydrogène	8	parties
Oxygène	64	—
Carborne	28	—
	100	—

Lavoisier eut ensuite l'idée de déterminer la composition du sucre au moyen de la fermentation. Voici les pages remarquables de son *Traité de chimie* dans lesquelles il expose les résultats que lui fournit cette opération :

« Pour faire fermenter le sucre, il faut d'abord l'étendre d'environ quatre parties d'eau. Mais de l'eau et du sucre mêlés ensemble, dans quelque proportion que ce soit, ne fermenteraient jamais seuls, et l'équilibre subsisterait toujours entre les principes de cette combinaison, si on ne le rompait par un moyen quelconque. Un peu de levure de bière suffit pour produire cet effet et pour donner le premier mouvement à la fermentation : elle se continue ensuite d'elle-même jusqu'à la fin. J'ai communément employé dix livres de levure en pâte pour un quintal de sucre, et une quantité d'eau égale à quatre fois le poids du sucre : ainsi la liqueur fermentescible se trouvait composée ainsi qu'il suit : je donne ici les résultats de mes expériences tels que je les ai obtenus, et en conservant même jusqu'aux fractions que m'a données le calcul de réduction.

Matériaux de la fermentation pour un quintal de sucre :

		liv.	onc.	gr.	gr.
Eau		400	»	»	»
Sucre		100	»	»	»
Levûre de bière en pâte composée de	Eau	7	3	6	14
	Levûre sèche	2	12	1	28
	Total	510			

Détails des principes constituants des matériaux de la fermentation :

		liv.	onc.	gr.	grains.
407 liv. 3 onc. 6 gr. 44 grains d'eau composée de	Hydrogène	61	1	2	71,40
	Oxygène	346	2	3	44,60
100 liv. de sucre composées de	Hydrogène	8	»	»	»
	Oxygène	64	»	»	»
	Carbone	28	»	»	»
2 liv. 12 onc. 1 gr. 28 grains de levûre sèche composées de	Carbone	»	12	4	59.00
	Azote	»	»	5	2.94
	Hydrogène	»	4	5	9.30
	Oxygène	»	10	2	28.76
Total		510	»	»	»

Récapitulation des principes constituants des matériaux de la fermentation :

Oxygène	de l'eau de l'eau de la levûre du sucre de la levûre	411 liv.	12 onc.	6 gr.	1.36 grains.
Hydrogène	de l'eau de l'eau de la levûre du sucre de la levûre	69	6	»	8.70
Carbone	du sucre de la levûre	28	12	4	59.00
Azote	de la levûre	»	»	5	2.94
	Total	510	»	»	»

« Après avoir bien déterminé quelle est la nature et la quantité des principes qui constituent les matériaux de la fermentation, il reste à examiner quels en sont les produits. Pour parvenir à les connaître, j'ai commencé par renfermer les 510 livres de liqueur ci-dessus dans un appareil, par le moyen duquel je pouvais, non seulement déterminer la qualité et la quantité des gaz à mesure qu'ils se dégageaient, mais encore peser chacun des produits séparément, à telle époque de la fermentation que je le jugeais à propos. Il serait trop long de décrire ici cet appareil. Je me bornerai donc à rendre compte des effets.

« Une heure ou deux après que le mélange est fait, surtout si la température dans laquelle on opère est de 15 à 18 degrés, on commence par apercevoir les premiers indices de la fermentation ; la liqueur se trouble et devient écumeuse ; il s'en dégage des bulles qui viennent crever à la surface : bientôt la quantité de ces bulles augmente, et il se fait un dégagement abondant et rapide de gaz acide carbonique très pur accompagné d'écume qui n'est autre chose que de la levûre qui se sépare. Au bout de quelques jours, suivant le degré de chaleur, le mouvement et le dégagement de gaz diminue, mais il ne cesse pas entièrement ; et ce n'est qu'après un intervalle de temps assez long que la fermentation est achevée.

« Le poids de l'acide carbonique sec qui se dégage dans cette opération est de 35 livres 5 onces 4 gros 19 grains.

« Ce gaz entraîne en outre avec lui une portion assez considérable d'eau qu'il tient en dissolution, et qui est environ de 13 livres 14 onces 5 gros.

« Il reste dans le vase dans lequel on opère une liqueur vineuse légèrement acide, d'abord trouble, qui s'éclaircit ensuite d'elle-même, et qui laisse déposer une portion de levûre. Cette liqueur pèse en totalité 397 livres 9 onces 29 grains.

« En analysant séparément toutes ces substances, et en les résolvant dans leurs parties constituantes, on trouve après un travail très pénible les résultats qui suivent :

Tableau des résultats obtenus par la fermentation :

liv.	onc.	gr.	grains			liv.	onc.	gr.	gr.
35	5	4	19	d'acide carbonique composées de	Oxygène	25	7	1	34
					Carbone	9	14	2	57
408	15	5	14	d'eau composées de	Oxygène	347	10	»	59
					Hydrogène	61	5	4	27
57	11	15	58	d'alcool sec composées de	Oxygène combiné avec l'hydrogène	31	6	1	64
					Hydrogène combiné avec l'oxygène	5	8	5	3
					Hydrogène combiné avec le carbone	4	»	5	»
					Carbone	16	11	5	63
2	8			d'acide acéteux sec, composées de	Hydrogène	»	2	4	»
					Oxygène	1	11	4	»
					Carbone	»	10	»	»
4	1	4	3	de résidu sucré composées de	Hydrogène	»	5	1	67
					Oxygène	2	9	7	27
					Carbone	1	2	2	53
1	6	»	50	de levûre sèche composées de	Hydrogène	»	2	2	41
					Oxygène	»	13	1	14
					Carbone	»	6	2	30
					Azote	»	»	2	37
510	»	»	»			510	»	»	»

Récapitulation des résultats obtenus par la fermentation :

livr.	onc.	gr.	grains			liv.	onc.	gr.	gr.
409	10	»	54	d'oxygène	de l'eau	347	10	»	59
					de l'acide carbonique	25	7	1	34
					de l'alcool	31	6	1	64
					de l'acide acéteux	1	11	4	»
					du résidu sucré	2	9	7	27
					de la levûre	»	13	1	14
28	12	5	59	de carbone	de l'acide carbonique	9	14	2	57
					de l'alcool	16	11	5	63
					de l'acide acéteux	»	10	»	»
					du résidu sucré	1	2	2	53
					de la levûre	»	6	2	30
71	8	6	66	d'hydrogène	de l'eau	61	5	4	27
					de l'eau de l'alcool	5	8	5	3
					combiné avec le carbone dans l'alcool	4	»	5	»
					de l'acide acéteux	»	2	4	»
					du résidu sucré	»	5	1	67
					de la levûre	»	2	2	41
		2	37		d'azote	»	»	2	37
510	»	»	»			510	»	»	»

« Quoique dans ces résultats j'aie porté jusqu'aux grains la précision du calcul, il s'en faut bien que ce genre d'expériences puisse comporter encore une aussi grande exactitude ; mais comme je n'ai opéré que sur quelques livres de sucre, et que pour établir des comparaisons j'ai été obligé de les réduire au quintal, j'ai cru devoir laissé subsister les fractions telles que le calcul me les a données.

« En réfléchissant sur les résultats que présentent les tableaux ci-dessus, il est aisé de voir clairement ce qui se passe dans la fermentation vineuse. On remarque d'abord que sur les 100 livres de sucre qu'on a employées, il y en a eu 4 livres 1 once 4 gros 3 grains qui sont restées dans l'état de sucre non décomposé, de sorte qu'on n'a réellement opéré que sur 95 livres 14 onces 3 gros 69 grains de sucre ; c'est-à-dire sur 61 livres 6 onces 45 grains d'oxygène, sur 7 livres 10 onces 6 gros 6 grains d'hydrogène, et sur 26 livres 13 onces 5 gros 9 grains de carbone. Or en comparant ces quantités on verra qu'elles sont suffisantes pour former tout l'esprit de vin ou alcool, tout l'acide carbonique et tout l'acide acéteux qui a été produit par l'effet de la fermentation. Il n'est donc point nécessaire de supposer que l'eau se décompose dans cette opération : à moins qu'on ne prétende que l'oxygène et l'hydrogène sont dans l'état d'eau dans le sucre ; ce que je ne crois pas, puisque j'ai établi au contraire qu'en général les trois principes constitutifs des végétaux, l'hydrogène, l'oxygène et le carbone étaient entre eux dans un état d'équilibre ; que cet état d'équilibre subsistait tant qu'il n'était point troublé. soit par un changement de température, soit par une double affinité, et que ce n'était qu'alors que les principes se combinant deux à deux formaient de l'eau et de l'acide carbonique.

« Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde ; à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool : en sorte que s'il était possible de combiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. Il est à remarquer au surplus que l'hydrogène et le carbone ne sont pas dans l'état d'huile dans l'alcool ; ils sont combinés avec une portion d'oxygène qui les rend miscibles à l'eau : les trois principes, l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, sont donc encore ici dans une espèce d'état d'équilibre ; et en effet en les faisant passer à travers un tube de verre ou de porcelaine rougi au feu, on les recombine deux à deux, et on retrouve de l'eau, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du carbone.

« J'avais avancé d'une manière formelle dans mes premiers mémoires sur la formation de l'eau, que cette substance regardée comme un élément se décomposait dans un grand nombre d'opérations chimiques, notamment dans la fermentation vineuse : je supposais alors qu'il existait de l'eau toute formée dans le sucre, tandis que je suis persuadé aujourd'hui qu'il contient seulement les matériaux propres à la former. On conçoit qu'il a dû m'en coûter pour abandonner mes premières idées ; aussi n'est-ce qu'après plusieurs années de réflexion, et d'après une longue suite d'expériences et d'observations sur les végétaux, que je m'y suis déterminé.

« Je terminerai ce que j'ai à dire sur la fermentation vineuse, en observant qu'elle peut fournir un moyen d'analyse du sucre et en général des substances végétales susceptibles de fermenter. En effet, je puis considérer les matières mises à fermenter et le résultat obtenu après la fermentation comme une équation algébrique ; et en supposant successivement chacun des éléments de cette équation inconnus, j'en puis tirer une valeur, et rectifier ainsi l'expérience par le calcul, et le calcul par l'expérience. »

La composition centésimale du sucre est la suivante :

Carbone	42,10
Hydrogène.	6,43
Oxygène.	51,47
	100,00

On voit que les nombres trouvés par Lavoisier s'éloignent beaucoup des véritables. Mais à cette époque, l'analyse organique venait de naître, créée par le génie de Lavoisier, et les moyens employés étaient encore trop primitifs pour qu'ils pussent fournir des résultats approchant de très près de la vérité. Si on met de côté l'analyse quantitative pour ne voir que l'analyse qualitative, quelle différence entre les idées de Lavoisier sur la composition du sucre et celles de Macquer ! Cependant onze années seulement séparent la deuxième édition du *Dictionnaire de Chimie* de Macquer du *Traité de Chimie* de Lavoisier.

Plus tard, Gay-Lussac et Thénard ont fait l'analyse du sucre et déterminé sa composition exacte en en brûlant une quantité connue avec du chlorate de potasse, puis en déterminant la proportion d'acide carbonique formé. Ils trouvèrent ainsi :

Oxygène.	50,63
Carbone	42,47
Hydrogène.	6,90
	100,00

Berzélius ensuite répéta cette analyse et obtint les nombres suivants :

Oxygène	51,47	49,015	49,083
Carbone	41,48	44,200	44,115
Hydrogène	7,05	6,785	6.802
	100,00	100.000	100,000

LACTOSE OU SUCRE DE LAIT $C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$.

Le sucre de lait a été découvert par un italien, Fabricius Bartoletti, qui le décrivit dans son *Encyclopedia hermetico-dogmatica*, publiée à Bologne en 1619.

La composition de ce sucre a été établie par Gay-Lussac et Thénard d'abord, puis par Berzélius.

Suivant Gay-Lussac et Thénard ses parties constituantes sont :

Oxygène......	53,834
Carbone......	38,825
Hydrogène.....	7,341
	100,000

Les nombres trouvés par Berzélius se rapprochent beaucoup de ceux-ci ; suivant lui, les parties constituantes du sucre de lait sont :

Oxygène......	53,359
Carbone......	39,474
Hydrogène.....	7,167
	100,000

GLUCOSIDES

La glucose, qui joue le rôle d'alcool pentatomique et d'aldéhyde, peut se combiner avec les acides, les alcools, les aldéhydes et les phénols, avec élimination des éléments de l'eau ; on a donné le nom de glucosides aux composés qui résultent de ces combinaisons. Ils peuvent être considérés comme les éthers de la glucose.

Les principaux glucosides résultant de la combinaison de la glucose avec les acides ont été préparés par M. Berthelot ; ce sont :

Le glucoside distéarique ;
Le glucoside dibutyrique ;
Les glucosides acétiques ;
Le glucoside dibenzoïque ;
Le glucoside tétratartrique.

La glucose, en se combinant soit avec un alcool, soit avec un aldéhyde, produit également des glucosides, dont les principaux sont :

La salicine $C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} (C^{14}H^{8}O^{4})$;
L'arbutine $C^{24}H^{16}O^{14} = C^{12}H^{10}O^{10} (C^{12}H^{6}O^{4})$;
La coniférine $C^{32}H^{22}O^{16} = C^{12}H^{2}O^{2} (H^{2}O^{2})^{4} (C^{20}H^{12}O^{6})$;
Le sucre de canne $C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} (C^{12}H^{12}O^{12})$.

Salicine. — Cette substance a été découverte par Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, en 1830. Après les recherches de Serturner sur la morphine, de Pelletier et Caventou sur la quinine, la cinchonine, etc., beaucoup de chimistes s'efforcèrent de séparer des médicaments de quelque énergie le principe actif auquel ils doivent leurs propriétés. Leroux, sachant que la saule avait été employé quelquefois avec avantage comme amer et fébrifuge, voulut savoir si les écorces sans valeur, qui sont détachées de l'osier avant de le mettre en œuvre, ne contiendraient pas quelques substances analogue à la quinine et à la cincho-

nine; il ne tarda pas à découvrir la salicine. Pour préparer la salicine, Leroux faisait bouillir, pendant une heure, trois livres d'écorce de saule, séchée et réduite en poudre, dans quinze livres d'eau, chargée de quatre onces de carbonate de potasse ; il passait et ajoutait à froid deux livres de sous-acétate de plomb liquide ; il laissait déposer, filtrait et traitait par l'acide sulfurique, en achevant de précipiter le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré ; il saturait ensuite l'excès d'acide par le carbonate de chaux, filtrait de nouveau, concentrait la liqueur et la saturait par l'acide sulfurique étendu ; il décolorait par le noir animal et filtrait bouillant ; il faisait cristalliser à deux reprises et sécher à l'abri de la lumière.

Leroux croyait, en trouvant la salicine, avoir découvert un nouvel alcaloïde. Gay-Lussac et Magendie, qui furent chargés par l'Académie d'examiner le mémoire de Leroux, démontrèrent que cette nouvelle substance ne pouvait pas être considérée comme un alcali végétal. « Notre tâche, disent-ils dans leur rapport, consistait à savoir si réellement la substance découverte par M. Leroux était un nouvel alcali végétal ; or, M. Leroux, étant venu à Paris, dans le mois de juillet dernier, a reconnu avec nous que la substance qu'il extrait de l'écorce du saule, sous le nom de *salicine*, n'est point alcaline ; qu'elle ne sature point sensiblement les acides ; que loin de se combiner avec elle, les acides la décomposent et lui font perdre sa propriété de cristalliser ; qu'elle ne contient pas d'azote, et qu'ainsi elle ne peut être rangée parmi les nouveaux alcalis végétaux. »

La salicine a été surtout étudiée par Piria, en 1838, dans le laboratoire de Dumas. Il constata que sous l'influence des acides très étendus, elle se dédouble en saligénine et en glucose. $C^{12}H^{10}O^{10} (C^{14}H^{8}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}$.

« Braconnot dit aussi que l'acide sulfurique plus concentré et l'acide hydrochlorique changent la salicine avec laquelle on la met en contact, en une espèce de résine qui se précipite sous forme d'une poudre blanche par l'addition de l'eau. J'ai trouvé à mon tour que le plus grand nombre des acides, même en dissolution très étendue, opère ce changement, pourvu qu'on élève la température du liquide jusqu'à son point d'ébullition. La matière résinoïde qui prend naissance dans ce dernier cas se rassemble à la surface du liquide à mesure qu'elle se produit. Elle est tantôt blanche, mais le plus souvent un peu jaunâtre, et présente tous les caractères que Braconnot a reconnus dans le corps obtenu par les acides plus concentrées, mais à froid. Cependant je ne saurais garantir que ces deux matières soient identiques... Je désigne ce corps par la dénomination de *salirétine* qui rappelle sa nature et son origine à la fois...

« L'acide est à la salicine ce que le ferment est au sucre, l'émulsine à l'amygdaline, etc. »

« J'ai été conduit à rechercher si une autre substance ne prenait pas naissance en même temps, et l'expérience confirma mes prévisions. J'ai saturé la liqueur acide restée après l'extraction de la salirétine avec le carbonate de plomb récemment précipité ; le liquide filtré fut évaporé à sec. Le résidu, repris par l'alcool qui laissa indissous le chlorure de plomb et évaporé au bain-marie, laissa une masse visqueuse, transparente, de saveur douceâtre. Cette matière se

dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, mais peu dans l'éther. L'acide nitrique concentré la transforme en acide oxalique. Abandonnée à elle-même, au bout de deux ou trois jours sa surface se couvre de petites taches rondes et opaques. Par un plus long séjour, chacune d'elles devient le centre d'une cristallisation mamelonnée qui s'étend bientôt à toute la masse. Cette substance dissoute et mise en contact avec la levûre de bière ne tarde pas à subir la fermentation vineuse. Les alcalis caustiques, chauffés avec elle, lui communiquent une couleur de chocolat foncée. Il résulte de l'ensemble de ces réactions que cette matière est identique avec le sucre de raisin.

Le sucre de canne peut-être regardé comme un éther formé par l'association de la glucose avec la lévulose.

En se combinant avec un alcool ou un aldéhyde et avec un acide, la glucose donne des glucosides, dont les principaux sont :

La populine ou glucoside saligénique et benzoïque ;

L'amygdaline ou glucoside benzylcyanhydrique.

Populine. — La populine a été découverte par Braconnot, en 1830.

« Me trouvant, dit-il, dans un village où régnaient beaucoup de fièvres de différents caractères et voyant la plupart de ses habitants trop pauvres pour se procurer des secours étrangers, je recherchai s'il ne serait pas possible de remplacer le quinquina par quelques plantes indigènes, faciles à se procurer partout. Je me rappelai que l'écorce de *populus tremuloïdes* est employée avec beaucoup de succès aux Etats-Unis pour combattre la fièvre : or, cette espèce de peuplier a la plus parfaite analogie avec notre *populus tremula*, ou le tremble ordinaire que l'on rencontre dans toutes les forêts de la France. Je trouvai à son écorce une amertume à peu près aussi intense que celle du quinquina, et je ne doutai nullement qu'il pût le remplacer. En conséquence on administra, d'après mes conseils, la décoction d'écorce de tremble à plusieurs malades, et la fièvre disparut promptement.... Je me disposais à poursuivre ces essais, et j'avais même commencé l'examen de l'écorce de tremble, lorsque j'appris la découverte de la salicine par M. Leroux....

« On peut se procurer facilement la salicine de la décoction d'écorce de tremble en y versant du sous-acétate de plomb, et évaporant la liqueur limpide et incolore préalablement privée de l'excès de plomb par l'acide sulfurique ; il ne s'agit plus que d'ajouter, sur la fin, un peu de noir animal et de filtrer la liqueur bouillante ; la salicine s'en sépare et cristallise aussitôt par le refroidissement. Ayant versé dans son eau-mère du carbonate de potasse, il y forma un précipité blanc qui me parut, au premier aspect, n'être que du carbonate de chaux ; mais l'ayant traité par l'eau bouillante, j'ai vu avec surprise qu'il s'y dissolvait presque entièrement, et que, pour peu que la liqueur commençât à se refroidir, elle laissait déposer abondamment une matière très blanche, cristallisée en aiguilles excessivement fines, et dont la saveur sucrée était analogue à celle de la réglisse. Je désignerai cette nouvelle substance sous le nom de *populine*. »

Les acides dilués transforment la populine en glucose, saligénine et acide benzoïque :

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{14}H^{8}O^{4})(C^{14}H^{6}O^{4}) + 2H^{2}O^{2} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}$$

Populine Glucose Saligénine A. benzoïque

La populine a été étudiée par Piria. « Après avoir vainement cherché, écrivait Piria à Dumas en 1852, à dédoubler la populine au moyen de la synaptase, j'ai eu recours à d'autres agents, et les réactions que j'ai observées m'ont conduit à envisager cette substance comme un groupement complexe résultant de la réunion de l'acide benzoïque, de la saligénine et du sucre de raisin dans une seule molécule. Les produits de décomposition qui en dérivent, par l'action des différents réactifs, sont exactement les mêmes que ceux qui résulteraient de la métamorphose des groupements secondaires qu'elle renferme. Ainsi, avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la populine produit de l'hydrure de salicyle en grande abondance ; par l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme en acide nitro-benzoïque, en acide phénique trinitré et en acide oxalique ; enfin, sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzoïque, en salirétine et en sucre de raisin.

« La composition élémentaire de la populine est représentée par la formule $C^{40}H^{22}O^{16} + 4Aq$. A 100°, elle perd ses 4 équivalents d'eau et devient complètement anhydre. Cette formule résulte de la réunion d'équivalents égaux d'acide benzoïque, de saligénine et de sucre, avec élimination de 4 équivalents d'eau par l'effet du double accouplement, comme il résulte de l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} - 4HO = C^{40}H^{22}O^{16}$$

« Ceci établi d'une part, vous voyez qu'on pourrait encore regarder la populine comme le résultat de la réunion de 1 molécule d'acide benzoïque avec 1 molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau comme il arrive dans tous les cas. On aurait en effet :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4} - 2HO = C^{40}H^{22}O^{16}. »$$

Amygdaline. — L'amygdaline a été découverte, en 1830, par Robiquet et Boutron-Charlard. « Les produits organiques sont en général si compliqués dans leur nature intime, disent ces deux chimistes, que ce n'est qu'à force d'y revenir et d'y revenir encore qu'on parvient à en démêler la véritable composition. Aussi voyons-nous qu'il suffit d'étudier de nouveau, et avec un peu d'attention, des corps de ce genre (amandes amères) pour y découvrir des choses inaperçues par ceux qui les ont précédemment examinés.

« Cette vérité nous est chaque jour mieux démontrée, car nous avons vu la bile, le sang, l'urine, le lait, l'opium, le quinquina et tant d'autres produits devenir tour à tour l'objet de nouvelles investigations, et, à chaque fois, des résultats inconnus et plus ou moins saillants sont venus attester l'utilité de ces reprises. Il ne faut donc pas se lasser d'étudier ces sortes de corps ; et, bien que la gloire qu'on en peut recueillir ne soit pas toujours proportionnée aux difficultés qu'on éprouve, nous n'en devons pas moins chercher à acquérir des idées nettes sur ces points intéressants de la science. C'est par un semblable motif

que nous avons entrepris un nouvel examen de l'amande amère et de son huile essentielle. »

Robiquet et Boutron obtinrent l'amygdaline en épuisant par l'alcool concentré et bouillant le tourteau d'amandes amères. « Si, disent-ils, on soumet le tourteau, à diverses reprises, à l'action directe de l'alcool concentré et bouillant, on obtient, après quatre décoctions successives, tout ce que ce véhicule peut enlever aux amandes, et on remarque que la première teinture laisse déposer par refroidissement quelques petits cristaux opaques mamelonnés, et qui sont formés d'aiguilles très courtes disposées en rayons concentriques. On détache ces cristaux, qui sont ordinairement appliqués sur les parois du vase, et on les réunit sur un petit filtre. D'un autre côté, on verse les quatre teintures alcooliques dans une même cornue, et on distille pour recueillir l'alcool. La concentration doit être poussée, mais avec beaucoup de ménagement, jusqu'à ce que le résidu ait acquis la consistance de sirop.

« Alors on laisse refroidir,puis on transvase ce résidu dans une longue éprouvette faite avec un gros tube bouché par une de ses extrémités. On verse pardessus ce résidu cinq à six fois son volume d'éther rectifié, on bouche l'orifice ouvert du tube avec un bouchon de liège, et on agite fortement pendant quelques instants ; après quoi. on abandonne le tout jusqu'au lendemain, en ayant soin, bien entendu, de placer le tube dans une position verticale. On voit s'établir par le repos trois couches bien distinctes : la première et la plus fluide est un peu colorée en jaune ; celle qui lui succède est d'un blanc mat et d'une consistance demi-solide ; la troisième est transparente, de couleur ambrée et de consistance visqueuse. On sépare facilement la couche supérieure et la couche inférieure au moyen d'un siphon, et on met égoutter sur une toile fine la couche intermédiaire qui est d'une consistance pâteuse.Une fois cette séparation mécanique effectuée,on s'occupe de la purification des produits contenus dans ces trois couches. La première qui n'est presque que de l'éther, est soumise à une distillation au bain-marie, et on obtient pour résidu, une espèce de résine jaunâtre, liquide de saveur âcre, et qui rappelle ce qu'on nomme la résine verte des végétaux. La matière blanche et comme crétacée qui provient de la couche intermédiaire est dissoute dans l'alcool bouillant. Cette solution filtrée laisse précipiter par le refroidissement une foule de petites aiguilles blanches, qui sont de même nature que les cristaux mamelonnés qui se déposent dans la première teinture du son d'amandes amères.

« Le liquide visqueux qui forme la troisième couche, étant privé par une douce chaleur de l'éther qu'il a pu retenir, prend la consistance du miel, conserve sa transparence, et jouit d'une saveur sucrée, mais un peu âcre. Nous n'avons pu en séparer aucun autre principe ».

Robiquet et Boutron donnèrent à la nouvelle substance qu'ils venaient de découvrir le nom d'amygdaline.

Dans leurs recherches, ils constatèrent, en outre, que l'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les amandes et que la présence de l'eau est indispensable à son développement ; qu'elle ne se produit également qu'en présence de l'amygdaline.

L'amygdaline soumise à l'action des acides étendus, à celle des ferments et spécialement à celle de l'*émulsine*, matière albuminoïde qui l'accompagne dans les amandes, mais se trouve contenue dans des cellules séparées, fixe les éléments de l'eau et produit de la glucose, de l'essence d'amandes amères et de l'acide cyanhydrique. L'équation suivante exprime cette métamorphose :

$$\underset{\text{Amygdaline}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Glucose}}{2C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Essence d'amandes amères}}{C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{acide cyanhydrique}}{C^2AzH}$$

C'est à M. Liebig et à Wöhler que l'on doit l'explication de cette métamorphose de l'amygdaline en essence d'amandes amères, en glucose et en acide cyanhydrique.

POLYGLUCOSIDES

Les hydrates de carbone, tels que la dextrine, les amidons, le glucogène animal, l'inuline, les gommes, les mucilages, la cellulose végétale, la tunicine, sont constitués par du carbone uni à l'oxygène et à l'hydrogène dans les proportions de l'eau. Ils sont fixes, amorphes, incristallisables, insolubles dans l'alcool : soumis à l'action de l'eau, ils se divisent en trois catégories : les uns sont inaltérables et insolubles dans l'eau (principes ligneux et tunicine) ; les autres se gonflent dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante, en absorbant une certaine quantité de ce liquide (amidons, inuline, mucilages) ; enfin, la troisième catégorie comprend les corps solubles dans l'eau (gommes, dextrines).

Les hydrates de carbone, sous l'influence des acides étendus, fournissent des glucoses en fixant les éléments de l'eau.

On représente ordinairement la constitution de ces corps par la formule brute $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais, suivant M. Berthelot, cette formule n'exprimerait pas leur équivalent véritable : leur vraie formule devrait être considérée comme un multiple non encore déterminé de cette formule brute. Ce savant regarde les hydrates de carbone comme résultant de la condensation de plusieurs molécules sucrées en une seule, ou comme des éthers mixtes d'un ordre plus élevé que les saccharoses ; mais, ayant affaire ici à des alcools polyatomiques, on peut en séparer 2, 4, 6, 8, etc., équivalents d'eau, suivant le degré d'atomicité. En éliminant H^2O^2 de la formule de la glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, on engendre le sucre de canne et les saccharoses ; en éliminant $2H^2O^2$, on donnera naissance à une seconde classe de composés ayant pour formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, ou diglucosides ; ce sont :

La dextrine ;

Le glycogène ;

L'arabine et les gommes solubles.

En enlevant $3H^2O^2$, $4H^2O^2$, etc., on engendrera les polyglucosides $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, qui sont :

L'amidon ;

L'inuline ;

Les mucilages ;

Les gommes ;
La cellulose ;
Les principes ligneux ;
La tunicine.

M. Berthelot fait remarquer que pour appliquer ces notions avec pleine certitude aux principes naturels, il faudrait posséder des données qui nous manquent encore. Cependant on peut admettre, pour fixer les idées, les formules précédentes, que des recherches ultérieures viendront probablement modifier en partie.

MATIÈRE AMYLACÉE OU AMIDON $(C^{12}H^{10}O^{10})^{3}$

L'amidon est très répandue dans le règne végétal ; on le rencontre dans les graines des céréales (blé, orge, maïs, riz) et des légumineuses (haricots, pois, fèves, lentilles), dans les tiges souterraines de la pomme de terre, de l'igname, de la patate, du manioc, de l'arrow-root, etc., dans le tissu ligneux d'un grand nombre d'arbres et d'arbustes (frênes, chênes, buis, olivier, lierre, etc.).

L'amidon était connu des anciens. « L'amidon, dit Pline, se fait avec toutes les espèces de froment et de siligo ; mais le meilleur, avec le blé de trois mois. L'invention en est due à l'île de Chios ; et encore aujourd'hui le plus estimé se tire de là. Le nom vient de ce qu'on le prépare sans la meule (ἀ *sans*, μύλη *meule*). Après l'amidon fait avec le blé de trois mois, le meilleur est préparé avec le froment le plus léger. Le grain trempe dans de l'eau douce en des vaisseaux de bois, de manière à être recouvert par le liquide ; on change cette eau cinq fois par jour ; il est encore mieux de la changer aussi la nuit, de sorte qu'il s'imbibe également. Ramolli, on le passe, avant qu'il s'aigrisse, dans une chausse ou dans des paniers ; on le répand sur des tuiles en briques enduites de levain, et on le laisse s'épaissir ainsi au soleil. Après l'amidon de Chios, on estime le plus celui de Crète, puis celui d'Egypte. Le bon amidon se reconnaît à ce qu'il est lisse et léger ; il doit aussi être frais. »

Lavoisier considérait l'amidon comme un oxyde à deux bases, ayant pour radical l'hydrogène et le carbone combinés ensemble, de manière à ne former qu'une seule base, et portés à l'état d'oxyde par de l'oxygène.

Gay-Lussac et Thénard déterminèrent la composition de l'amidon en brûlant de l'amidon de froment par le chlorate de potasse ; ils trouvèrent ainsi les nombres suivants :

Hydrogène.	6,77
Carbone	43,55
Oxygène	49,68
	100,00

Théodore de Saussure fit l'analyse de l'amidon en faisant brûler de l'amidon de froment dans l'oxygène, puis constatant la quantité d'oxygène consumée et la quantité d'acide carbonique produite. Suivant lui, 100 parties d'amidon se composent de :

Azote	0,40
Hydrogène.	5,90
Carbone	45,39
Oxygène.	48,31
	100,00

Berzélius répéta l'analyse de Gay-Lussac et Thénard, et arriva au résultat suivant :

Hydrogène	7,066
Carbone.	43,481
Oxygène.	49,453
	100,000

C'est principalement à Payen que l'on doit la connaissance des points les plus importants de l'histoire de l'amidon.

Farines. — On désigne sous le nom de farines les produits de la mouture de diverses graines, débarrassés par un tamisage des parties corticales ou *son*.

Les farines des céréales renferment, en proportions variables, les substances suivantes :

1° Substances organiques neutres azotées : gluten, albumine, fibrine et caséine ;

2° Substances organiques non azotées : amidon, dextrine, glucose, cellulose;

3° Matières grasses et huiles essentielles;

4° Substances minérales : phosphates de chaux et de magnésie, sels de potasse et de soude, silice.

L'usage du blé comme aliment date de la plus haute antiquité ; l'homme primitif broyait les grains entre deux pierres, délayait la farine obtenue et mangeait la pâte cuite soit sous la cendre, soit entre des pierres échauffées au feu. Plus tard, on imagina d'introduire dans la pâte un ferment destiné à la rendre plus légère.

« Du blé au pain, dit le Dr Hœfer, la distance est grande. Comment cette distance fut-elle franchie ? C'est ce qu'il est difficile de déterminer. Il a fallu peut-être longtemps avant de découvrir que le grain donne la farine, et que la farine réduite en pâte, et ayant subi la fermentation et la cuisson, donne le pain, ce symbole de la vie dans la langue sacrée. L'agriculture, dont le principal objet était la culture des céréales et de la vigne, remonte probablement aux temps antéhistoriques. Beaucoup d'anciens peuples employaient, comme le font encore aujourd'hui les tribus sauvages, certaines racines au lieu du fruit des graminées; et ce n'est certes pas l'analyse chimique qui leur a appris que ces racines renferment une substance (fécule) toute semblable à celle que contient le froment.

« Il fallait des instruments pour broyer les graines. A cet effet deux pierres pouvaient suffire. Ces deux pierres broyantes donnèrent sans doute l'idée du mortier, qui devait conduire à l'invention du moulin. Ce ne fut certainement que beaucoup plus tard qu'on inventa le tamis, ou un instrument analogue, propre à séparer l'enveloppe de la graine, le son de la farine. C'était déjà un

raffinement. L'opération du blutage devait être d'abord très imparfaite ; car le pain qu'on a trouvé dans les momies d'Egypte contient du blé grossièrement moulu, ce qui lui donne l'apparence du *pumpernickel* des Hollandais. Cependant Pline nous apprend que les Egyptiens connaissaient le tamis, et qu'ils le fabriquaient avec des filaments de papyrus et des joncs très minces. Les anciens habitants de l'Espagne faisaient des tamis en fil, et les Gaulois sont les premiers qui aient eu l'adresse d'y employer le crin des chevaux.

« Il se passa sans doute bien des siècles avant d'arriver à faire fermenter la pâte, et à lui appliquer le degré de cuisson convenable dans des fours appropriés. La fermentation avant la cuisson dénote déjà un certain perfectionnement dans l'art de la panification. Le pain qu'Abraham servit aux trois anges qui lui apparurent dans la vallée de Mambré, avait été fait avec de la pâte non fermentée ; c'était une espèce de biscuit de mer. Il fut de bonne heure interdit de faire fermenter la pâte du pain qui devait servir aux cérémonies religieuses. Pourquoi ? Parce que la fermentation, qui est une espèce particulière de putréfaction, était regardée comme l'acte d'un mauvais génie.

« Dès l'époque de Moïse on connaissait l'usage du levain et du pain fermenté. Ce législateur, en prescrivant aux Hébreux la manière dont ils devaient manger l'agneau pascal, leur défendait expressément de manger du pain fermenté. Nous lisons dans l'Exode que les Israélites, lors de leur sortie d'Egypte, mangèrent du pain sans levain et cuit sous la cendre : les Egyptiens les avaient si fort pressés de partir, qu'ils ne leur avaient pas laissé le temps de mettre le levain dans la pâte.

« Les Juifs mangent encore aujourd'hui du pain *azyme* (non fermenté), en souvenir de la sortie de leurs ancêtres de la terre de Mizraïm.

« En général, les anciens ne préparaient leur pâte qu'au moment où ils voulaient s'en servir ; ils la faisaient immédiatement cuire sous la cendre, comme cela se pratique encore aujourd'hui dans certains pays. D'autres fois ils préparaient avec la farine et l'eau une espèce de bouillie claire qu'ils faisaient cuire avec des viandes ; c'est ce que les Romains appelaient *pulmentum* ou *pulmentarium*. Lors de la découverte des Canaries, on remarqua que les indigènes de ces îles ignoraient l'art de la panification ; ils mangeaient leur farine cuite avec de la viande ou du beurre.

« Comment fut découvert le ferment ? Le mot *hasard* n'explique rien. Il fallut nécessairement que l'esprit d'observation s'emparât d'un fait, en apparence insignifiant. On aura été sans doute bien étonné en voyant qu'un morceau de pâte aigrie, et d'un goût détestable, ajouté à une pâte fraîche la faisait gonfler, et que cette pâte donnait un pain plus léger, plus savoureux, et d'une digestion plus facile (1). »

(1) « Il n'est pas à présumer que dès le moment où l'on aura connu l'art de faire le pain on ait eu aussi le secret de faire lever la pâte ; s'il est une découverte qu'on doivent attribuer au hasard, c'est sans contredit celle du levain. L'idée ne s'en sera pas présentée naturellement. On aura été redevable de cette heureuse invention à l'économie de quelque personne, qui voulant faire servir un reste de vieille pâte, l'aura mêlée avec de la nouvelle, sans prévoir l'utilité de ce mélange : On aura été sans doute bien étonné en voyant qu'un morceau de pâte aigrie et d'un goût détestable, rendait le pain où on l'avait insérée, plus léger, plus savoureux et d'une plus facile digestion. » (Goguet, *De l'origine des lois, des arts et des sciences*).

Les Égyptiens du temps de Moïse employaient donc déjà du levain dans la préparation du pain ; d'Égypte, cette découverte passa en Grèce.

Jusqu'à l'an 168 avant Jésus-Christ, c'est-à-dire jusqu'à leur retour de Macédoine, les Romains mangèrent la farine sous la forme de bouillie ; mais à cette époque ils amenèrent en Italie des boulangers grecs.

« Il n'y eut point de boulangers à Rome jusqu'à la guerre de Persée, dit Pline, plus de cinq cent quatre-vingts-quatre ans après la fondation de la ville. Les vieux Romains faisaient eux-mêmes leur pain ; c'était la besogne des femmes, comme ce l'est encore chez plusieurs nations. »

Les Gaulois connurent l'art de faire le pain avant les Romains ; il est fort probable qu'ils durent la connaissance de cet aliment à la colonie grecque qui vint fonder Marseille, 596 ans avant l'ère chrétienne.

La composition de la farine resta longtemps inconnue. Ce n'est guère que vers le milieu du XVIIIe siècle qu'on commença à s'en occuper.

« Mais ce qui doit paraître bien étonnant, dit Macquer, c'est que ce n'ait été que depuis un assez petit nombre d'années, et par conséquent un temps infini après la naissance d'une multitude d'arts, de sciences, et de la chimie en particulier, qu'on ait pensé à connaître plus particulièrement la nature et les principes d'une substance à laquelle nous devons, pour ainsi dire, notre existence. M. Beccari en Italie, et M. Kessel-Meyer en Allemagne, paraissent être les premiers physiciens ou chimistes qui aient fait des expériences pour acquérir des connaissances nouvelles sur les parties constituantes de la farine. Leurs travaux n'ont point été infructueux ; nous leur devons la découverte d'une substance inconnue jusqu'alors, dont les propriétés sont très curieuses relativement à la chimie, et très intéressantes par l'influence qu'elles doivent avoir sur les qualités du pain. Un autre avantage encore très grand de ces premières recherches, c'est qu'elles ont excité l'attention de plusieurs excellents chimistes qui, après avoir répété les expériences de MM. Beccari et Kessel-Meyer les ont portées et les porteront sans doute encore plus loin.

« La farine délayée et étendue dans l'eau froide, la rend blanche et laiteuse, sans par conséquent s'y dissoudre véritablement ; si l'on fait prendre un certain degré de chaleur à cette eau, alors la farine s'y dissout réellement, le blanc mat disparaît, et il en résulte une liqueur presque transparente, collante qui tient en même temps d'un mucilage et d'une gelée d'autant plus épaisse qu'il y a plus de farine ; cette colle peut se dessécher par l'évaporation de l'eau ; elle se réduit en une matière demi-transparente, assez fragile lorsqu'elle est mince, mais qui a à peu près la consistance d'une gomme solide quand elle est en masses plus épaisses. Cette même colle desséchée peut se ramollir, se redélayer et même se redissoudre dans l'eau comme les gommes, mais un peu plus difficilement et moins complètement.

« Lorsque la dissolution, ou même le simple *dilutum* de la farine dans l'eau, ne se dessèche point promptement, il s'y établit en assez peu de temps un mouvement de *fermentation* très sensible, qui est d'abord celui de la fermentation spiritueuse, si la viscosité de la farine a été détruite préalablement par les pré-

parations qu'on donne aux graines farineuses lorsqu'on en veut faire du vin de grains ou de la bière ; mais cette fermentation spiritueuse n'est presque rien, et passe tout de suite à l'acide, et de là à la moisissure, à une sorte de putridité, si la matière farineuse à toute sa viscosité, comme on le voit par l'exemple de la colle, de l'empois et de la pâte, qui subissent ces altérations quand un dessèchement assez prompt ou un froid assez grand ne les en garantit pas.

« Lorsqu'on ne délaye la farine qu'avec une quantité d'eau beaucoup moindre, il en résulte une pâte matte et ductile qu'on peut pétrir ; et en l'exposant tout de suite à un degré de chaleur convenable pour la cuire, cela forme ce que l'on nomme de la *galette*. Au moyen de cette préparation, la farine acquiert une saveur plus agréable, surtout dans la partie extérieure ou la *croûte* de la galette, parce que cette croûte reçoit par l'action du feu un degré de dessèchement, et même de torréfaction, qui développe et exhale considérablement les parties savoureuses. A l'égard de l'intérieur ou de la *mie* de la galette, on la trouve lisse, compacte, plus transparente que n'était la pâte avant la cuisson ; c'est en un mot une vraie colle de farine, fort épaisse, fort lourde, d'une saveur assez fade, qui se laisse difficilement délayer par la salive, et que l'estomac a beaucoup de peine à digérer.

« Mais lorsqu'avant de faire cuire la pâte de farine, on lui laisse éprouver jusqu'à un certain point le mouvement de fermentation *spirituoso-acide* dont elle est susceptible, ou qu'on détermine plus promptement cette altération, en y mêlant ce qu'on nomme du *levain* ou de la *levûre*, alors la pâte se gonfle par le dégagement de la substance volatile gazeuse de la fermentation, la viscosité diminue par le mouvement intestin et par la division des parties qui en est l'effet ; et en profitant de cet état avantageux de la pâte pour la faire cuire dès qu'elle y est parvenue, on en forme ce que l'on nomme le *pain*, dont la mie, au lieu d'être compacte, lourde et fade comme celle de la galette, est légère, toute poreuse, d'une saveur plus agréable et d'une digestion beaucoup plus facile. L'état de pain est en un mot, et sans contredit, le meilleur et le plus salubre auquel on puisse amener les matières farineuses, pour les rendre propres à la digestion et à la nutrition.

« Toutes ces propriétés de la farine sont si connues de tout le monde et depuis si longtemps, qu'il aurait été inutile de les rappeler, s'il n'était nécessaire de les avoir présentes à l'esprit, pour les lier d'une manière convenable avec les découvertes qui ont été faites depuis un certain temps sur les parties constituantes de la farine. Je ferai seulement observer encore, que si on ajoute à cela quelques autres choses qui étaient connues des chimistes, savoir, que les farines ne sont pas plus dissolubles que les gommes dans les menstrues spiritueux ou huileux, et qu'étant distillées au degré de chaleur supérieur à celui de l'eau bouillante, le seul qui puisse les décomposer, comme toutes les autres matières végétales qui n'ont pas une plus grande volatilité, on n'en retire que les mêmes principes que fournissent tous les corps susceptibles de fermentation spiritueuse, il était assez naturel de croire qu'on connaissait cette sorte de substance à peu près aussi bien qu'on la pouvait connaître. Mais cette matière, que tout ce qu'on en savait pouvait faire regarder comme homogène, ne l'est pas, et c'est à en

avoir distingué et séparé une substance toute différente de la partie blanche féculente qui domine dans la farine, qu'à consisté le découverte.

« On conçoit aisément que cette substance différente de la matière muqueuse et féculente nommée *amidon*, mais qui dans l'état naturel est intimement mêlée avec cet amidon, et qui n'était sensible dans aucune des opérations connues, par les raisons que nous dirons bientôt, ne pouvait en être distinguée et séparée que par quelque opération d'une autre nature ; et c'est aussi ce qui est arrivé.

« Je ne puis dire si c'est M. Beccari qui s'est avisé le premier de laver dans de l'eau froide de la pâte de farine de froment, récemment faite, et qui n'avait subi ni fermentation ni cuisson, et de continuer le lavage en changeant d'eau à plusieurs reprises, et rassemblant toujours le reste de la pâte, jusqu'à ce que l'eau des lavages, qui se blanchit d'abord par la partie amylacée de la farine, restât enfin claire et limpide, et que ce qui restait de cette pâte après ce lavage, pût être reconnu pour une substance toute différente de la partie amylacée que l'eau avait délayée et emportée. Je suis très porté à croire que cette pratique n'était point absolument inconnue, et qu'elle était usitée par quelques particuliers ou gens d'art, qui s'en servaient pour extraire de la pâte de farine une espèce de colle ou de mastic beaucoup plus solide que la colle ordinaire ou l'empois, et qui l'employaient à divers usages, comme, par exemple, à recoller des porcelaines cassées ; mais ce qui me paraît certain, c'est que si cette matière était connue de la sorte avant M. Beccari, ceux qui la préparaient au besoin, ne la regardaient que comme la partie la plus forte et la plus collante de la farine, et ne soupçonnaient pas qu'elle fût d'une nature essentiellement différente. Ce physicien est donc le premier qui ait excité l'attention des chimiste sur cette matière, en publiant dans les Mémoires de l'Institut de Bologne, une suite d'expériences qu'il avait faites pour en reconnaître la nature.

« Quelque temps après, M. Kessel-Meyer en fit le sujet d'une thèse soutenue dans l'Université de Strasbourg (1759) ; et bientôt plusieurs autres chimistes en firent aussi l'objet de leurs recherches. Ces recherches ne pouvaient manquer de nous procurer une analyse beaucoup plus exacte de la farine, que celles qu'on avait faites jusqu'alors. M. Rouelle est un des premiers qui s'en soient occupé, et avec le plus de zèle. Je dois rendre témoignage ici que, comme il le dit dans le *Journal de Médecine*, mars 1773, dès l'année 1770, et ensuite en 1771 et 1772, après avoir changé, de concert avec moi, tout l'ordre du cours de Chimie dont nous sommes chargés tous les ans au Jardin-du-Roi, il donna l'analyse du blé d'après les travaux de MM. Beccari et Kessel-Meyer. J'y vis avec tous nos auditeurs les différents produits de l'analyse du blé faite par M. Rouelle, et en particulier une grande quantité de cette matière glutineuse, différente de l'amidon, qui avait été préparée exprès pour en démontrer les propriétés en public. M. Baumé, M. Malouin et M. Parmentier en ont parlé aussi dans leurs ouvrages......

« Lorsqu'on lave, par la méthode de M. Beccari, de la pâte de farine de froment nouvellement faite, et avant qu'elle ait subi ni fermentation ni cuisson, après que l'eau n'en retire plus aucune partie blanche de la nature de l'amidon, ce qui reste est la partie glutineuse, nommée le *gluten* ou la matière végéto-animale. »

La farine est donc scindable, comme l'ont constaté les chimistes du XVIIIe siècle, en deux matières parfaitement distinctes : le gluten et l'amidon. L'amidon, dans la farine, est beaucoup plus abondant que le gluten.

M. M*** (Macquer ne nous apprend pas son nom), auteur de l'édition française de la *Pharmacopée de Londres*, reconnut, quelques années avant la publication du *Dictionnaire de Chimie*, un troisième principe dans la farine. « Le mouvement fermentatif que subit l'eau blanche des lavages de la pâte de farine, dit Macquer, n'est dû ni à la matière glutineuse, puisqu'elle en est séparée par ce lavage, ni à la partie féculente amylacée, puisque cette dernière se retrouve intacte après toute cette fermentation. M. M*** a fait évaporer à une douce chaleur une quantité suffisante de cette eau de lavage, après qu'elle a eu formé son dépôt, et avant qu'elle eut commencé à s'aigrir ; le résidu de cette évaporation a été une matière d'un jaune brun, visqueuse, collante, poissante, d'une saveur très faiblement sucrée, laquelle, dans la combustion et dans la distillation, a présenté tous les produits et effets du sucre, et que M. M*** nomme avec raison matière *mucoso-sucrée*......

« Il résulte de tout cet examen de la farine de froment, que cette matière n'est point du tout homogène, et qu'elle contient trois substances très distinctes et séparables l'une de l'autre.

« La première et la plus abondante est l'amidon pur ; fécule blanche, indissoluble dans l'eau froide, dissoluble dans l'eau chaude, et de la nature des substances muqueuses qui forment des colles aqueuses par leur dissolution ; substance qui est alors susceptible de fermentation, surtout acide, et de moisissure ; qui enfin ne fournit dans l'analyse que de l'esprit acide, et de l'huile empyreumatique pesante et acide.

« La seconde est le gluten ; matière singulière qui, quoique indissoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et s'attachant fortement comme les résines, à tous les corps qui ne sont point mouillés, n'a cependant rien autre chose de commun avec les résines ou autres substances huileuses concrètes, et semble se rapprocher de la nature des gommes par la manière dont elle résiste à l'action de l'esprit de vin, des huiles, des menstrues savonneux même, et de l'éther, ainsi que par la propriété qu'elle a de coller fortement, et qui cependant n'est rien moins qu'une gomme, comme cela est prouvé par son indissolubilité absolue dans l'eau, et par les principes tout différents qu'elle fournit dans son analyse à la cornue. Comme ces principes sont exactement les mêmes que ceux des matières parfaitement animalisées, et que d'ailleurs les effets de la fermentation dont elle est susceptible, ont aussi une grande analogie avec ceux que présentent à cet égard les matières animales, c'est sans contredit à ce genre de mixtes qu'on doit rapporter celui-ci ; et parmi ces derniers, c'est, comme l'a fort bien vu M. Rouelle, le fromage ou la partie caséeuse du lait, avec lequel elle a le plus de propriétés communes.

« Enfin la troisième substance qui se trouve dans la farine est douce, poissante, parfaitement dissoluble à l'eau froide, de la nature des matières sucrées extractives et muqueuses, susceptible de la fermentation spiritueuse. Cette dernière substance ne se trouve qu'en quantité assez petite dans la farine, du moins

dans celle de froment ; car il est très possible qu'elle soit en plus grande proportion dans les farines de quelques autres grains. »

En 1817, Proust analysa la farine de froment et trouva qu'elle était composée de :

Résine jaune	1
Extrait gommeux et sucré	12
Gluten	12.5
Amidon	74.5
	100.0

Vauquelin obtint ensuite, en analysant comparativement un assez grand nombre de farines, les résultats suivants :

	Farine brute de froment.	Farine de méteil.	Farine de blé dur d'Odessa.
Eau	10.000	6.000	12.000
Gluten	10.960	9.800	14.550
Amidon	71.490	75.500	56.500
Matière sucrée (glucose)	4.720	4.220	8.480
Matière gommo-glutineuse (dextrine)	3.320	3.280	4.900
Son	0.000	1.200	2.300
	100.490	100.000	98.730

INULINE.

Cette fécule, dont les propriétés et la composition sont les mêmes que celles de l'amidon, n'est pas bleuie par l'iode, qui ne lui communique qu'une légère teinte brune. Elle existe dans les racines de l'aunée, dans les topinambours, les tubercules du dahlia, etc. Elle a été découverte, en 1804, par V. Rose.

GLYCOGÈNE.

Le glycogène, qui est un isomère de l'amidon et de la dextrine, a été découvert par Claude Bernard dans le courant de ses travaux sur la fonction glycogénique du foie. Cet amidon animal est contenu à l'état amorphe dans les cellules hépatiques ; il est, en moyenne, de 1,5 à 4 p. 100 du poids du foie.

Le glycogène se transforme par l'ébullition avec les acides étendus en dextrine et en glucose ; avec les ferments diastatiques (salive, sang, etc.) il subit la même transformation.

Le sucre qui existe dans le sang provient de la matière glycogène transformée par l'action d'un ferment diastatique contenu dans le foie. Ce sucre versé dans la circulation ne tarde pas à disparaître, soit brûlé par les poumons, soit

détruit par oxydation ou par tout autre mode dans un point quelconque de l'économie. Mais lorsque la quantité de sucre est trop considérable et n'est pas entièrement détruite, les reins excrètent du sucre. C'est là l'origine de la *glucosurie* ou *diabète*.

DEXTRINE $(C^{12}H^{10}O^{10})_2$.

La dextrine résulte de la transformation de l'amidon sous l'influence de la chaleur, des acides ou de la diastase. Elle a été découverte par Biot et Persoz, en 1833. « Les phénomènes de la polarisation circulaire ayant fourni à l'un de nous, M. Biot, un caractère sensible qui exprime une condition actuelle de l'état moléculaire des corps dans lesquels on peut reconnaître son existence, il était intéressant de suivre les application d'un pareil indice dans les réactions chimiques où la substance soumise aux expériences éprouve des modifications successives, dont on a ainsi l'espérance d'observer l'accomplissement et les progrès. Pour cela, il fallait évidemment que la substance soumise aux agents chimiques possédât la propriété rotatoire en vertu de sa constitution propre, avant l'intervention de ces agents ; et qu'elle continuât de la posséder, seulement avec des variations d'intensité ou de sens, dans toutes les transmutations qu'ils lui feraient subir. Ces conditions se trouvent parfaitement réalisés dans la série des modifications que la fécule et la gomme arabique éprouvent sous l'influence prolongée des acides étendus. En conséquence nous avons choisi ces deux ordres de phénomènes pour le sujet de nos observation.

« L'analyse anatomique de la fécule de pomme de terre, faite par M. Raspail sous le microscope, a constaté que les particules qui la composent ne sont pas de simples poussières informes telles qu'on en obtient par la trituration des corps inorganiques ; mais que ce sont de véritables organes, qui consistent en globules de forme ovoïde, transparents, contenant une matière intérieure d'apparence gommeuse que recouvre une enveloppe corticale insoluble dans l'eau. Quelles altérations progressives ou soudaines ce système organique éprouve-t-il lorsqu'il se transforme en sucre sous l'influence des acides étendus ? Voilà le point que nous nous proposions d'examiner, et que les caractères donnés par la polarisation nous permettaient le résoudre. Parmi les expériences que nous avons faites dans cette vue, nous citerons la suivante, qui donnera une idée de toutes les autres.

« Nous avons pris 500 gr. de fécule de pomme de terre. 120 gr. d'acide sulfurique du commerce et 1390 gr. d'eau distillée. Ayant mêlé l'acide avec une portion d'eau suffisante pour prévenir la violence de son action, on le chauffa jusqu'à bouillir, et l'on y versa graduellement la fécule étendue avec le reste de l'eau. Cette opération ayant refroidi le mélange, on l'a progressivement chauffé en y tenant un thermomètre centigrade, jusqu'à ce que la température fût revenue à 85°. A ce point, on le sépara en trois parties que nous nommerons A, B, C. La première A fut laissée pour refroidir, mais elle se prit en gelée ; et pour la rendre constamment liquide, on fut obligé de la faire chauffer de nouveau

jusqu'à 90°. B fut chauffé jusqu'à 95° ; C jusqu'à 100° avec tendance à s'élever davantage. Mais à ce terme la liqueur commençait à bouillir. et on la retira aussitôt. Ces trois portions étant refroidies, furent filtrées à une température d'environ 22° centésimaux. Elles passèrent limpides, et on les soumit aux épreuves de la polarisation. Toutes trois manifestèrentde vives couleurs, et montrèrent des pouvoirs rotatoires considérables, qui furent mesurés à travers le verre rouge. On en trouvera plus bas les valeurs. Mais pour compléter l'exposition de l'expérience, nous devons ajouter qu'après avoir observé C, qui avait été bouilli à 100°, on en prit une portion que l'on mesura, et que l'on fit ensuite bouillir pendant 2 heures avec une addition d'eau convenable, après quoi elle fut ramenée à son volume primitif, filtrée, et son pouvoir rotatoire observé. Ceci constitue donc une nouvelle liqueur de condition différente des précédents, et que nous désignerons par D. Cela posé, voici le tableau des résultats :

Nature de la liqueur avec les circonstances qui lui sont particulières.	*Sa solution observée dans le tube de 152 millimètres.*	*Rotation vers la droite, observée à travers le verre rouge, exprimée en degrés sexagésimaux.*
A. Chauffée d'abord à 85° se prend en gelée, puis chauffée à 90° reste limpide.	**Blanc légèrement verdâtre**	**+ 66°.083**
B. La même chauffée jusqu'à 95°.	**Blanc légèrement verdâtre comme A.**	**+ 62°,250**
C. La même chauffée jusqu'à 100°.	**Blanc légèrement verdâtre**	**+ 41°,389**
D. Produite par C, bouillie pendant 2 heures, et ramenée à son volume primitif.	Rouge foncé.	+ 25°,750
E. Produite par D, bouillie indéfiniment à volume constant.	Même couleur.	Même rotation.

« Les deux premières rotations 66°,083 et 62°,250 offrent seulement une différence d'un seizième, qui. si elle est réelle, comme nous avons lieu de le croire, peut tenir à un filtrage de durée un peu inégale à travers des filtres plus ou moins serrés. Mais cette différence est sans comparaison avec la réduction soudaine qui se montre à 100° ; non plus qu'avec la dernière produite par la permanence de l'ébullition à volume constant. Aussi les épreuves chimiques s'accordèrent-elles avec cette conséquence. En effet, on prit des trois liqueurs A, B. C, un même volume, égal à 72 ½ cent. cubes; on les mit dans des vases égaux, et l'on y versa des quantités égales d'alcool ; A et B donnèrent aussitôt un précipité blanc et pulvérulent considérable ; mais C se troubla très peu. Les quantités de précipité données par A et B furent soigneusement recueillies par décantation. après plusieurs lavages d'alcool froid, à doses égales ; puis on les mit dans des capsules exactement pesées. et on les fit évaporer à côté l'une de l'autre dans une étuve entretenue constamment à une température de 35 à 40°.

Après qu'elles parurent être ainsi suffisamment desséchées, on les pesa de nouveau avec leurs capsules ; et les poids connus de celles-ci étant déduits, les poids des deux précipités se trouvèrent exactement égaux. La liqueur C, traitée par l'alcool, comme les précédentes, ne donna pas de précipité assez sensible pour être recueilli et pesé.

« Il résulte donc de cette expérience que, dans les proportions d'eau, d'acide et de fécule qui s'y sont trouvées en présence, il y a une limite de température comprise entre 90 et 96°, où la force rotatoire est la plus énergique. Au-delà de ce terme, entre 96 et 100°, cette force subit une réduction brusque très considérable. L'ébullition continuée pendant un certain temps lui imprime une autre réduction qui l'affaiblit encore, comme on le voit en D. Après quoi, elle se soutient au même degré d'intensité, quelque temps que l'ébullition se prolonge, pourvu que les portions évaporées soient remplacées à mesure par des additions d'eau qui préviennent une concentration notable de l'acide, et qu'enfin le liquide soit ramené à son volume primitif avant d'observer la rotation. Cette constance nous a été prouvée par plusieurs autres expériences où l'ébullition de la portion analogue à D a été prolongée pendant une journée entière. »

La dextrine a été étudiée ensuite avec détails par Payen, puis dans ces derniers temps par MM. Bondonneau, Musculus, Gruber, Méring, et O'Sullivan.

GOMMES.

Les gommes sont des produits naturels qui découlent de certains arbres sous forme de liquide épais et visqueux, se solidifiant au contact de l'air en larmes ou morceaux arrondis, transparents et rougeâtres, à cassure vitreuse et à saveur fade. Elles forment avec l'eau un liquide épais et mucilagineux ; les unes sont solubles dans l'eau, la gomme arabique en est le type ; les autres sont insolubles dans l'eau qui les fait seulement gonfler, la gomme adragante est le type de ces dernières. Sous l'influence de l'acide azotique, elles se transforment en acide mucique.

D'après M. Guérin-Varry, elles contiennent trois principes immédiats particuliers, présentant la même composition que l'amidon, la dextrine et la cellulose, qui sont : l'*arabine*, soluble dans l'eau ; la *cérasine*, isomère de l'arabine, mais insoluble dans l'eau, qui ne fait que la gonfler ; la *bassorine*, également insolule dans l'eau, dans laquelle elle se gonfle énormément.

Mais, d'après M. Frémy, l'arabine est formée par la combinaison d'un acide, l'acide gommique, avec la chaux et la potasse. Cet acide, sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique concentré, éprouve une modification isomérique, et se change en acide métagommique, insoluble dans l'eau. Certaines gommes, celles des cerisiers et des pruniers par exemple, sont constituées, d'après le même savant, par un mélange de gummates solubles et de métagummates insolubles, qui, par une ébullition prolongée, se convertissent en gummates solubles.

Les résultats des travaux de M. Frémy à ce sujet expliquent pourquoi les diverses gommes laissent par la calcination un résidu de 3 à 4 centièmes de chaux.

PRINCIPES PECTIQUES.

La racine et la pulpe des fruits verts d'un grand nombre de végétaux contiennent une matière insoluble qui, dans l'acte de la maturation, se change en un principe très soluble dans l'eau, lequel se sépare par l'évaporation du dissolvant sous la forme d'une matière présentant l'aspect des gommes. La matière insoluble a été nommée *pectose*, et la matière soluble *pectine*.

La pectine est incolore. inodore, insipide, incristallisable; elle gonfle dans l'eau, et s'y dissout en formant gelée. Le sous-acétate de plomb la précipite, mais elle n'est pas précipitée par l'acétate neutre.

Bouillie pendant plusieurs heures avec de l'eau, elle se transforme en un isomère, la *parapectine*, précipitable par l'acétate neutre de plomb. Si on fait bouillir la parapectine avec des acides étendus, elle se transforme en *métapectine*. La pectine, la parapectine et la métapectine se transforment au contact des alcalis en un acide insoluble, d'apparence gélatineuse, l'*acide pectique*.

Les fruits renferment un principe azoté, véritable ferment, que M. Frémy a nommé la *pectase*. Ce ferment transforme la pectine et ses isomères en un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui se précipite par le refroidissement en une substance gélatineuse, nommée *acide pectosique*.

Les fruits verts ne contiennent pas de pectine, mais pendant l'acte de la maturation, la pectose qu'ils renferment se changent graduelleme en pectine, et, même sous l'influence des acides citrique, malique, etc., en parapectine. Si on exprime alors le jus des fruits arrivés à la maturité, et qu'on le fasse bouillir, la pectose réagit sur la pectine et sur la parapectine, et les transforme en acide pectosique, qui se prend en gelée par le refroidissement. Les framboises, contenant une grande quantité de pectose, servent, dans la préparation des confitures, à faire prendre en gelée le suc des groseilles, qui en renferme beaucoup moins; ce ferment agit sur la pectine des groseilles. et le change en acide pectosique, qui devient gélatineux par le refroidissement.

La pectine et l'acide pectique ont été découverts par Braconnot.

« J'ai obtenu d'abord l'acide pectique, dit Braconnot dans ses *Recherches sur un nouvel acide universellement répandu dans tous les végétaux* lu à la Société Royale de Nancy, le 1er juillet 1824, des tubercules de dahlia et de topinambour, en faisant l'analyse de ces derniers; mais, ignorant la plupart de ses propriétés, j'ai négligé de l'inscrire comme un de leurs principes constituants. Quelque temps après, en examinant les racines du céleri cultivé, j'y retrouvai le même principe, et reconnus ses propriétés acides. Depuis il s'est présenté si fréquemment à mes recherches, que je n'ai pu encore rencontrer un seul végétal, une seule racine charnue sans y constater sa présence.

« Je l'ai retrouvé dans les racines de navet, de carotte, de phytolacca, de scorzonère, de pivoine, de phlomide tubéreuse ; dans les racines de patience et de filipendule, où il est uni à un principe colorant ; dans les bulbes, l'ognon ; dans les tiges et les feuilles des plantes herbacées ; dans les couches corticales de tous les arbres préalablement dépouillés de l'écorce colorée extérieure, d'où on l'obtient en grande abondance, tantôt uni à un principe colorant rouge, comme dans le cerisier, l'érable, le coudrier ; d'autres fois presque incolore, comme dans le sureau ; dans la sciure de bois, l'érable ; dans les pommes, les poires, les prunes, les fruits de cucurbitacées, et sans doute dans tous les autres fruits ; dans les graines....... Il est très facile de l'obtenir des diverses parties des végétaux. Si on opère sur des racines qui contiennent de l'amidon, comme celles du céleri ou de la carotte, on les réduit en pulpe à l'aide d'une râpe pour en exprimer le suc ; on épuise le marc par l'ébullition dans l'eau aiguisée d'acide muriatique, puis on le lave et on le fait chauffer avec une dissolution de potasse ou de soude extrêmement étendue : il en résulte une liqueur épaisse, mucilagineuse, peu alcaline, de laquelle l'acide muriatique sépare le nouvel acide sous la forme d'une gelée abondante, qui ne demande plus qu'à être bien lavée ; dans cet état, il est à peine coloré, surtout lorsqu'il provient des parties des végétaux qui ne le sont pas. Cette gelée a une saveur sensiblement acide. »

En 1831, Braconnot découvrit la pectine. « On connaît depuis longtemps, dit-il, l'existence d'une matière gélatineuse dans les fruits, mais on est peu d'accord sur ses propriétés. Vauquelin, qui l'a rencontrée dans la casse et le tamarin, a cru dans ces derniers temps qu'elle ne différait pas de l'acide pectique. John, au contraire, l'a supposée identique avec la bassorine. M. Guibourt a donné le nom de grossuline à un produit qu'il a obtenu du jus de groseille fermenté ; mais comme il est le résultat manifeste d'une altération, on ne sera point surpris de son peu de ressemblance avec le principe dont je vais exposer les propriétés.

« Le principe gélatineux peut être séparé de tous les fruits par le moyen de l'alcool qui le précipite sous la forme d'une gelée. Ainsi obtenu du jus de groseille nouvellement exprimé, il est peu considérable, si on a voulu ménager l'alcool ; mais en abandonnant à lui-même le mélange pendant un ou deux jours, toute la matière muqueuse se coagule en une masse de gelée tremblante qui ne demande plus qu'à être exprimée graduellement et bien lavée avec de l'alcool affaibli pour fournir le principe gélatineux dans un état de pureté suffisant. »

Les principes pectiques ont surtout été étudiés par M. Frémy, qui fit connaître le résultat de ses recherches dans son *Mémoire sur la maturation des fruits*, inséré dans les *Annales de chimie et de physique* de l'année 1848. Voici les conclusions de son mémoire :

« 1° Il existe dans le tissu des végétaux, et principalement dans les pulpes de fruits et de racines, une substance insoluble dans l'eau que j'ai nommée *pectose* ; sa propriété caractéristique est de se transformer en pectine, sous l'influence des acides les plus faibles. Elle diffère essentiellement de la cellulose par toutes ses propriétés.

« 2° La pectine existe dans les sucs des fruits mûrs ; on peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir des liqueurs faiblement acides et bouillantes sur la pectose. La pectine doit être considérée comme un acide faible ; elle ne précipite pas l'acétate neutre de plomb, et se change en acide pectique sous l'influence des bases solubles.

« 3° La pectine, soumise pendant un certain temps à l'action de l'eau bouillante, acquiert la propriété de précipiter l'acétate neutre de plomb, et se transforme en un nouveau corps que j'ai nommé *parapectine*. La parapectine est neutre aux réactifs colorés ; elle se trouve dans les sucs des fruits arrivés à un état complet de maturation.

« 4° La parapectine se transforme, sous l'influence des acides, en une substance que j'ai nommée *métapectine*. La métapectine présente les propriétés d'un acide faible ; elle rougit la teinture de tournesol, précipite le chlorure de baryum : on pourrait lui donner le nom d'*acide métapectinique*.

« 5° Les corps précédents forment des composés solubles avec un certain nombre d'acides, et principalement avec les acides sulfurique et oxalique. Ces combinaisons sont incristallisables, et précipitables en gelée par l'alcool.

« 6° On trouve dans le tissu des végétaux, à côté de la pectose, un ferment particulier que j'ai nommé *pectase*, et qui a la propriété de transformer successivement la pectine en deux acides gélatineux, qui sont l'acide pectosique et l'acide pectique ; ce phénomène se produit à l'abri de l'air sans dégagement de gaz, et constitue la *fermentation pectique*, qui peut être comparée à la fermentation lactique. La pectase existe dans les végétaux sous deux états : à l'état soluble et à l'état insoluble.

« 7° Lorsque la pectine est soumise à l'action de la potasse, le premier acide qui se forme est un acide nouveau, je l'ai nommé *pectosique ;* il diffère de l'acide pectique par sa solubilité complète dans l'eau bouillante.

« 8° L'acide pectosique se transforme en acide pectique par l'action prolongée de la pectase ; les deux acides pectosique et pectique prennent encore naissance lorsque la pectine est mise en présence d'un alcali libre ou carbonaté, ou bien sous l'influence de la chaux, de la baryte et de la strontiane.

« 9° L'acide pectique se dissout en quantité considérable dans les sels alcalins neutres, et surtout dans les sels ammoniacaux qui contiennent un acide organique : il forme alors des sels doubles gélatineux à réaction acide, et précipitables en gelée par l'alcool.

« 10° L'acide pectique, maintenu pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, se dissout complètement et se transforme en un acide nouveau, l'*acide parapectique*.

« 11° L'acide parapectique se change, sous l'influence prolongée de l'eau, en un acide énergique, l'*acide métapectique*. Ces deux derniers acides prennent naissance dans plusieurs circonstances, et principalement dans la réaction des acides, des alcalis, ou de la pectase sur la pectine et l'acide pectique ; ils jouissent de la propriété de décomposer par l'ébullition le tartrate double de potasse et de cuivre, comme la glucose.

« 12° Les substances gélatineuses, exposées à une température de 200°, dé-

gagent de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en un acide noir, pyrogéné, que j'ai nommé *acide pyropectique*.

« 13° Les substances gélatineuses présentent toutes les caractères génériques des acides; leur capacité de saturation et leur énergie augmentent à mesure qu'elles s'éloignent de la pectose; elles paraissent toutes dériver d'une molécule ternaire $C^8H^5O^7$, et ne diffèrent entre elles que par de l'eau.

« 14° Les propriétés des substances gélatineuses des végétaux permettent d'expliquer les altérations qu'un fruit éprouve lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, ainsi que la formation des *gelées végétales*. Les gelées végétales peuvent être produites : 1° par la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique sous l'influence de la pectase ; 2° par la combinaison de l'acide pectique avec les sels organiques contenus dans les fruits.

« 15° La pectose, contenue dans les fruits verts, se transforme successivement, pendant la maturation, en pectine, en métapectine et en acide métapectique. Ces changements se déterminent sous l'influence des acides et de la pectase. »

CELLULOSE. $C^{12}H^{10}O^{10}$

La partie la plus solide des plantes, celle qui en forme en quelque sorte le squelette, a reçu de Fourcroy le nom de *ligneux*. Elle est formée de deux tissus élémentaires : 1° L'un d'eux est constitué par des cellules contiguës les unes aux autres, fermées de toutes parts, affectant assez ordinairement une forme à peu près hexagonale, dans l'intérieur desquelles s'élaborent les différents matériaux nécessaires au développement des organes ; on lui a donné le nom de *tissu cellulaire*; 2° le second tissu se compose de tubes ou vaisseaux, ouverts à leurs extrémités, pénétrant dans tous les organes et y apportant l'air et les sucs indispensables à la végétation : c'est le *tissu vasculaire*.

Fourcroy le premier appela l'attention sur le ligneux, non qu'il fût parvenu dès lors à aucune donnée précise sur ses propriétés ou sur sa composition, mais parce que du moins il avait démontré que cette substance constituait une matière organique, décomposable au feu, laissant un charbon non déformé, donnant des gaz et un acide dont l'identité avec l'acide acétique fut plus tard démontré par Vauquelin.

« Il n'y a pas longtemps encore, dit Fourcroy dans son *Système des connaissances chimiques* (1801), que les chimistes commencent à regarder la matière ligneuse comme un principe particulier des végétaux ; ils croyaient auparavant que c'était une espèce de terre, et ils le traitaient ou plutôt le délaissaient comme tel dans toutes leurs expériences. C'est ainsi qu'après avoir épuisé les matières végétales solides par la décoction dans l'eau et par l'action de l'alcool, ce qui restait intact et indissoluble après ce mode d'analyse était pour eux une substance terreuse, un *caput mortuum*, qu'ils négligeaient absolument. Cependant sa propriété combustible aurait dû les détourner de cette idée, et les engager à examiner cette substance particulière. »

On considéra alors le ligneux comme un principe immédiat constituant les quatre-vingt-seize centièmes environ du poids de tous les bois.

Cette substance fut soumise à de nombreuses analyses; mais comme on n'opérait pas sur le ligneux parfaitement pur, mais bien sur le ligneux contenant encore des incrustations, les résultats obtenus différaient beaucoup les uns des autres.

Après avoir successivement traité la sciure de bois ou des écorces, à la température de l'ébullition, par l'alcool, l'eau, la potasse en solution dans douze fois son poids d'eau, l'acide chlorhydrique étendu, puis l'eau pure, Thénard, Gay-Lussac et Proust sont arrivés aux résultats suivants :

	Carbone.	Eau.
Bois de hêtre	51.45	48.55
Bois de chêne	52.55	47.45
Ecorce de hêtre	52.22	47.78
Ecorce de chêne	51.04	49.66
Bois de Cormona	55.0	45.0
		(Gay-Lussac et Thénard).
Ligneux du buis	50.0	50.0
Ligneux du saule	49.8	50.2
		(Proust)

Payen fit voir ensuite que toute plante, depuis les classes inférieures des cryptogames jusqu'aux familles les plus élevées parmi les ordres des phanérogames, dès que leur organisation est nettement perceptible à nos yeux, se compose de cellules arrondies ou allongées qui peuvent beaucoup varier dans leur configuration, mais qui, dans leur partie solide, contiguë, membraniforme, présentent toujours à l'analyse la composition chimique suivante :

Carbone	44.8
Hydrogène	6.2
Oxygène	50.0
	100.0

Payen donna à cette substance le nom de *cellulose*.

Papier. — M. Schültzenberger, dans son article sur le papier du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, a donné d'intéressants détails sur l'historique de cette substance ; nous lui demandons l'autorisation de les reproduire ici.

« Avoir à sa disposition une surface plane sur laquelle il est possible de déposer en caractères plus ou moins indélébiles l'expression de la pensée ou les conceptions de l'art, dit le savant professeur du Collège de France, a été un besoin qui se fit sentir à l'homme dès qu'il fut sorti des premières phases de l'état sauvage ; mais avant d'arriver aux procédés modernes, par lesquels on obtient le papier proprement dit, on a imaginé divers moyens de résoudre la question.

« Les anciens ont employé successivement : des feuilles de palmier, des tablettes de cire, d'ivoire et de plomb ; des étoffes de lin et de coton, des boyaux ou des peaux, ainsi que l'écorce interne de diverses plantes. Les peaux de poissons, de

couleuvre, les écailles de tortue ou d'huître ont tour à tour servi aux mêmes usages. De là le nom de biblos, codex, charta, exprimant les diverses substances sur lesquelles on écrivait.

« Le papier dont les Grecs et les Romains ont fait usage pendant longtemps s'obtenait au moyen de l'écorce d'une plante aquatique d'Egypte, appelée papyrus, à tige triangulaire. Les parties intérieures de l'écorce étaient seules employées ; les bandelettes ou rubans de diverses longueurs, obtenues par l'enlèvement de cette écorce, étaient blanchies au soleil, puis étendues et entrelacées sur une table ; on posait en travers et par dessus d'autres bandelettes ; puis au moyen de l'eau et d'une presse on déterminait la soudure des bandelettes par l'intermédiaire du mucilage végétal contenue naturellement dans l'écorce. On obtenait ainsi des feuilles que les Romains collaient avec de l'empois d'amidon ou de farine.

« L'emploi du papyrus dans la fabrication du papier se perpétua jusquau X[e] siècle environ, époque à laquelle on voit apparaître des papiers faits avec du coton pilé. On ignore quel est l'auteur de cette invention et à quelle époque exacte elle fut faite. Le plus anciens manuscrit daté, sur papier-coton, est de 1050, et se trouve à la Bibliothèque nationale n° 2889. D'après le père Montfaucon, on doit même faire remonter au IX[e] siècle l'emploi de cette préparation. L'impératrice Irène, femme d'Alexis Comnène, dit, dans les règles d'un couvent de religieuses fondé par elle à Constantinople, qu'elle leur laissait trois copies de la règle, dont deux sur parchemin et une sur papier-coton, (de Martin, *Essai chimiques sur les arts et manufactures*, t. III, p. 161). En Chine, le papier-coton était employé longtemps avant ; on y fabrique du reste diverses espèces de papier Les uns sont faits avec des écorces du mûrier, d'orme, de bambou, de cotonnier. On emploie la seconde écorce du bambou ou liber, qui est douce et blanche, on la réduit en pulpe avec de l'eau que l'on met dans de grands moules de manière à obtenir des feuilles d'environ douze pieds de long. La feuille est ensuite plongée dans une eau alunée qui produit l'effet de notre collage ; il faut ajouter que l'on augmente la consistance de la pâte en se servant d'une eau mucilagineuse ou d'extraits gélatineux de riz.

« L'emploi du coton pilé qui pénétra en Europe par l'Orient, grâce aux relations commerciales de Venise, de Naples et de la Sicile, fut un perfectionnement notable sur celui du papyrus, mais il ne remplissait pas le but de donner à bon marché des feuilles se prêtant à l'impression.

« Les vieux chiffons de chanvre, de lin et de coton entrèrent, on ne sait trop grâce à qui, dans la fabrication du papier et suffirent pendant longtemps à la consommation.

« D'après les ouvrages de M. Stanislas Julien, la fabrication du papier remonterait, en Chine, à l'an 152 de notre ère. Les matières premières qu'on employa d'abord et qu'on emploie encore sont : les écorces d'arbres (mûrier, *morus Broussonetia*, *papyrifera*, chanvre, bambou, paille, vieille toile). Le papier le plus employé s'obtient avec des tiges de bambou débitées en menus morceaux. Les fibres sont désagrégées au bout de quelques semaines par l'eau de chaux. Après quoi on pile énergiquement et on chauffe la pâte avec une lessive alcaline.

La pâte lavée est transformée en feuilles au moyen de formes analogues à celles qui servaient autrefois en Europe. Après dessiccation à l'air, on sèche sur des plaques chaudes. Ces feuilles servent à faire le papier à lettres, les livres de commerce, les emballages. Roulé en cylindre et pourvu qu'il présente à l'étincelle une partie déjà carbonisée, ce papier s'allume et brûle comme de l'amadou ; sous cette forme, il sert d'allumettes.

« Dans le nord de la Chine, où ne croît pas le bambou, on fait usage de l'écorce de Broussonetia, dont on a soin de désagréger assez peu les fibres, pour qu'elles puissent se feutrer. On obtient ainsi des feuilles larges, assez transparentes, d'épaisseur variable, qu'on emploie pour l'emballage, la fabrication des parapluies et des carreaux de fenêtre. Le papier dit improprement *papier de riz* s'obtient avec la moëlle de l'*Ærelia papyrifera*. L'ouvrier fait rouler de la main gauche le rouleau de moëlle sur une surface plane, tandis que de sa droite il engage presque tangentiellement dans la moëlle une lame mince et tranchante. Par le mouvement de rotation égal et continu, il découpe une feuille plus ou moins mince et plus ou moins longue. Ce papier blanc et doux à l'œil sert à fabriquer ces dessins coloriés qui sortent des ateliers de Canton. (Champion, *L'Orient, Archives de l'industrie au XIXe siècle*, t. V, p. 297).

« D'après Edrisi, qui écrivait en 1150, on fabriquait à Xativa, ancienne ville du royaume de Valence, de l'excellent papier que l'on expédiait en Orient et en Occident. Au commencement du XIVe siècle il existait à Fabriano, dans le Picénum, et à Colle, en Toscane, des fabriques de papier ayant des cours d'eau pour moteurs. C'est de Fabriano que Bodoni tirait, au commencement de ce siècle, le papier de ses belles éditions.

« La fabrication du papier en France date aussi du XIVe siècle. Troyes et Essonnes sont les plus anciens centres de cette industrie.

« En 1390 il existait une fabrique à Nuremberg. En Angleterre, on ne commença à fabriquer du papier que sous le règne d'Élisabeth, en 1588 ; les papiers employés auparavant venaient de France.

« Au moment où l'art de fabriquer le papier fut introduit en Europe, on écrivait et on imprimait sur du parchemin (peau de mouton) et sur vélin (peau de veau). Aussi, pour concourir avantageusement avec les peaux, le nouveau produit dut-il offrir une grande solidité. On employait à cet effet d'excellents chiffons de lin et de chanvre non blanchis ni lessivés. La pâte préalablement fermentée en tas était lentement triturée au moyen de pilons, et le papier fabriqué à la forme par la main de l'ouvrier était fortement collé à la gélatine. Aussi ces papiers ont-ils gardé jusqu'à nos jours leurs qualités primitives.

« En 1750, Baskerville fit entrer dans la consommation un papier, dit *vélin*, obtenu avec des formes d'un tissu plus serré et qui n'offrait plus les rugosités du papier de cette époque. M. Ambroise Didot engagea, en 1757, MM. Johannot, d'Annonay, à imiter ce produit.

« Peu de temps après, la Hollande, privée de cours d'eau et de force motrice, remplaçait les batteries de pilons par des cylindres armés de lames tranchantes en acier, pour déchirer promptement les chiffons. De là l'appareil connue aujourd'hui sous le nom de *pile*.

« Les premiers essais de la machine à papier continue, dont l'idée est due à M. Robert, furent faits à Essonnes, chez M. François Didot ; mais ce ne fut que plus tard, après de longs et coûteux essais, que M. Didot fils, associé à M. Gamble, et grâce au concours de l'ingénieux mécanicien Donkin, parvint à faire triompher la machine continue dans la papeterie de M. Frondriner, à Darfort. A partir de 1803, elle donna des résultats sérieux en Angleterre. La première machine continue fonctionna en France en 1811, à St-Roch, près Anet.

« En 1809, M. John Dickenson imagina un autre système de machine continue, se composant d'un cylindre recouvert d'une toile métallique soutenue par des traverses en cuivre et tournant dans une pile remplie de pâte, où il plongeait à moitié. Au moyen d'un système spéciale d'aspiration, on fait un vide partiel dans le cylindre, sous l'influence duquel la pâte s'applique aux parois de la toile et forme la feuille. Celle-ci, détachée à mesure de sa formation, passe sur un cylindre garni de feutre. Le papier Dickenson est plus nébuleux, mais, offrant des pores plus ouverts, il est plus propre à l'impression. Plus tard, M. Canson, d'Annonay (1826), appliqua les pompes aspirantes à la machine Didot et détermina une aspiration au-dessous de la toile métallique où se forme la feuille ; il réunit ainsi à cette machine les seuls avantages du procédé Dickenson. Ce perfectionnement important fait encore à l'heure qu'il est partie constitutives des machines continues (*Rapport de la commission française de l'Exposition de 1851*). »

La cherté des chiffons, produite par la grande consommation du papier à imprimer et à écrire, fit déjà, vers 1820, diriger les efforts des inventeurs vers la découverte d'une autre substance pouvant remplacer en tout ou en partie le chiffon.

On avait déjà établi, quelques années auparavant, une grande manufacture de papier de paille à Mill-Bank, mais cette entreprise échoua. En 1802, Séguin prit une patente pour le travail de la paille. Pour chaque livre de paille ou de foin préalablement hachés, on délaye 1 livre à 1 livre $^1/_2$ de chaux vive dans 4 à 6 litres d'eau. On commence par faire bouillir la paille hachée dans 8 litres d'eau par livre de produit, pendant trois quarts d'heure, puis on laisse macérer pendant plusieurs jours dans une solution d'eau de chaux, que l'on retire ensuite pour laver et faire bouillir avec de l'eau de rivière additionnée de cristaux de soude. La substance ainsi obtenue est convertie en papier par les procédés ordinaires. On a aussi employé les chardons que l'on coupait après floraison et qu'on travaillait comme la paille.

Aux exposition françaises de 1839 et 1844, on vit paraître des papiers obtenus au moyen de lianes d'Amérique et de feuilles de bananier. A l'exposition de Londres, M. Fléchey a montré des échantillons de papier fabriqués avec le palmier nain (*Chamærops humilis*) si commun en Algérie. Le rendement serait de 35 p. 100 de pâte humide et de 50 p. 100 de pâte défilée. La matière brute revenait à 2 fr. les 100 kilogr. Depuis cette époque, l'industrie des succédanés du chiffon a fait de grands progrès. La pratique a successivement éliminé un grand nombre de matières premières qui ne remplissaient pas les conditions économiques désirables, pour s'arrêter aux substances réellement utilisables

dans la grande industrie, la paille, le sparte, le bois et l'alfa (roseau d'Algérie).

Parchemin végétal. — Le papier non collé, trempé pendant une demi-minute dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, lavé immédiatement à grande eau, puis placé dans une eau à peine ammoniacale, et ensuite séché, devient très résistant, translucide, et ressemble au parchemin, d'où son nom de *Parchemin végétal*. La cellulose, qui a conservé sa composition, a pris dans cette opération un état isomérique différent.

Le parchemin végétal a été découvert par MM. L. Figuier et Poumarède, qui firent connaître son mode de préparation dans un *Mémoire sur le ligneux et sur quelques produits qui lui sont isomères*, présenté à l'Académie des sciences le 14 novembre 1846.

« Nous avons été amenés, disent-ils dans ce Mémoire, à découvrir une substance nouvelle qui constitue une modification très curieuse des tissus ligneux. C'est le résultat de la première action de l'acide sulfurique sur le ligneux, ou le produit qui prend naissance avant sa transformation en dextrine.

« Si l'on plonge, pendant une demi-minute au plus, du papier Joseph dans l'acide sulfurique monohydraté, qu'on le lave aussitôt dans une grande quantité d'eau pour arrêter l'action de l'acide et qu'on l'abandonne ensuite quelques instants dans l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient une substance qui présente tous les caractères physiques d'une membrane animale humectée d'eau. Elle donne au toucher l'impression molle et grasse des membranes animales ramollies dans l'eau, Elle jouit enfin, lorsqu'elle est lissée à la manière du papier, d'une assez grande transparence.

« L'industrie tirera probablement un parti avantageux de cette nouvelle substance.

« L'analyse a démontré l'identité de composition chimique de ce produit, que nous appelons *papyrine*, avec le ligneux. L'acide sulfurique, en agissant sur lui, le fait passer à un état isomérique nouveau; l'action est donc toute semblable à celle qui se produit dans sa conversion en dextrine.

« C'est ce qui résulte des analyses suivantes :

I.

Matière	0.695	ce qui donne :	Carbone......	0.301	ou en cent.	43.30
Acide carbonique.	1.100	—	Hydrogène ...	0.043	—	6.28
Eau.	0.393	—	Oxygène	»	—	50.42
						100.000

II.

Matière	0.590	ce qui donne :	Carbone......	0.259	ou en cent.	43.30
Acide carbonique.	0.951	—	Hydrogène ...	0.037	=	6.27
Eau	0.034	—	Oxygène	»	—	49.84
						100.000

III.

Matière	0.545	ce qui donne :	Carbone......	0.242	ou en cent.	44.40
Acide carbonique.	0.890	—	Hydrogène ...	0.034	—	6.23
Eau	0.307	—	Oxygène	»	—	49.37
						100.00

« Dans son état de pureté complet, le ligneux présente donc une résistance régulière à l'action de l'acide sulfurique, pourvu que cette action ne soit pas prolongée. Cette résistance est telle, d'ailleurs, qu'elle persiste jusque dans l'acide sulfurique porté à la température de 60°. D'un autre côté, les alcalis caustiques employés au plus haut degré de concentration n'exercent sur lui aucune action sensible à froid, comme nous l'avons déjà indiqué.

« Enfin, nous nous sommes assurés que le chlore et les chlorures alcalins, mis à froid en contact avec lui pendant 24 heures, changent très peu son poids. Cette inaltérabilité singulière du ligneux, cette résistance énergique qu'il oppose à l'influence des agents chimiques qui, dans les mêmes circonstances, modifieraient si profondément la plupart des autres substances végétales, se trouve intimement liée avec la nature de ses fonctions physiologiques. Pour résister à l'action des liquides de toute espèce qui doivent agir sur le ligneux durant les phases diverses de la végétation, pour ne pas s'altérer sous l'influence des produits de nature si variable qui doivent se trouver en contact avec lui au sein des vaisseaux de la plante, il fallait que la substance qui constitue la trame de ces vaisseaux fût douée à un haut degré de la propriété de résister avec énergie à l'action de ces causes diverses d'altération. Fourcroy semble avoir eu la conscience de ce fait remarquable lorsqu'il a signalé le ligneux « comme la matière la plus fortement liée dans sa composition intime, la plus inaltérable, « la plus permanente de de toutes celles qui se forment dans les plantes. »

Plus tard, M. Louis Figuier se plaignit avec raison de l'appropriation de cette découverte, pour nous servir d'un mot convenable, par un Anglais.

« Nous disions, Poumarède et moi, que le parchemin végétal ou *papyrine* pourrait recevoir dans l'industrie des applications avantageuses. Nous aurions pu prendre un brevet pour nous assurer le privilège de l'exploitation de cette substance, mais nous étions tous les deux ennemis des brevets d'invention. Nous pensions que le savant qui a été assez heureux pour découvrir un fait nouveau ou l'application nouvelle d'un fait utile à l'industrie ou aux arts, est sans doute libre de s'assurer, au moyen d'un brevet, le monopole de son exploitation industrielle, mais qu'il est plus digne et plus louable de s'élever au-dessus de toute considération d'intérêt, et de laisser libre l'expoitation de sa découverte.

« Ce raisonnement aurait porté ses fruits sans un évènement que nous n'avions pu prévoir.

« Le brevet d'invention que nous nous étions interdit de prendre, un autre le prit, et ce fut un Anglais, un Anglais, parfaitement inconnu d'ailleurs du monde savant. En 1857, un certain M. Gaine fit breveter le parchemin végétal, non seulement en Angleterre, mais en France, en Belgique et en Allemagne ; puis il vendit son brevet à un papetier de Londres, M. Warren de la Rue, le même qui, joignant à sa profession de papetier un certain goût pour les sciences, s'est fait connaître dans ces derniers temps par des photographies de planètes et autres corps célestes.

« En possession du brevet de M. Gaine, M. Warren de la Rue commença à

exploiter en Angleterre le papier-parchemin. Il créa le matériel mécanique, fort simple d'ailleurs, nécessaire pour exécuter les opérations de l'immersion du papier dans l'acide sulfurique, de son lavage dans l'eau pure et l'eau ammoniacale, de sa dessiccation et de son glaçage. Par les moyens de publicité en usage, il répandit en Angleterre la connaissance de ce nouveau produit, et lui trouva de nouveaux débouchés. Le rapport de M. Hoffmann, qui fut entrepris sur la demande de M. Warren de la Rue, ne contribua pas peu à propager la connaissance et l'emploi du parchemin végétal, en mettant hors de doute ce fait, que l'on n'aurait pas soupçonné sans les expériences et mesures du chimiste anglais, que le parchemin végétal a toutes les propriétés, la cohésion et la consistance du parchemin animal, et peut, par conséquent, vu son bas prix, remplacer le parchemin ordinaire.

« Nous n'aurions pas vu grand mal à ce que l'industrie anglaise s'emparât de notre découverte pour l'exploiter dans tous les pays. Nous n'avions pas voulu prendre de brevet pour le parchemin végétal ; un étranger l'avait pris, et il avait, enfin de compte, fait une chose utile, en répandant dans l'industrie une substance nouvelle, en faisant une matière commerciale et pratique d'un produit qui serait probablement resté, sans son intervention, dans le domaine du laboratoire. Mais ce que je suis en droit de reprocher à M. Warren de la Rue, c'est d'avoir mis la plus singulière obstination à nier ou à chercher à amoindrir le mérite des inventeurs du produit qu'il exploite. Lorsque le rapport de M. Hoffmann parut, en 1859, dans les journaux français, je publiai dans le *Journal de Pharmacie*, une réclamation de priorité. Le texte de notre mémoire sur le ligneux est si net et si clair qu'il nous assure d'une manière absolue la découverte de cette matière, et que nier ce point, c'était nier l'évidence. Or, M. Warren de la Rue n'a jamais voulu nous accorder cette pure satisfaction scientifique. Et vous ne devineriez jamais quelle fut sa séponse à notre réclamation.

« MM. Figuier et Poumarède, dit M. de la Rue, dans une lettre au *Cosmos*, « ont fait usage, pour préparer le papier-parchemin, d'acide sulfurique du commerce à 66°. M. Gaine a trouvé qu'on obtient un produit meilleur, en ajoutant « à l'acide sulfurique $^1/_{10}$ de son volume d'eau. Cette addition constitue une modification au procédé de MM. Figuier et Poumarède ; par conséquent, M. Gaine « peut revendiquer le perfectionnement de cette découverte. »

« Il était difficile de faire une réponse plus pitoyable. J'ai préparé du papier-parchemin avec de l'acide sulfurique du commerce à 66° et avec de l'acide étendu d'une certaine quantité d'eau, sans constater la moindre différence dans le produit. L'addition d'une faible quantité d'eau à l'acide est, en effet, chose insignifiante. Dans la pratique quand on a fait passer dans l'acide sulfurique quelques kilogrammes de papier, l'eau hygrométrique, ou de constitution, que l'acide a enlevé au papier, a affaibli cet acide au point de l'amener à contenir 5 à 6 pour 100 d'eau de plus qu'au commencement de l'opération.

« La preuve que M. Gaine n'a rien inventé et n'a fait que reproduire servilement les indications de notre mémoire de 1847, c'est que je défie qu'on établisse la moindre différence entre le papier-parchemin que vend en Angleterre M. Warren de la Rue et les échantillons de cette même matière que je conserve

depuis 1846, époque à laquelle notre travail fut exécuté! Il est de toute évidence que M. Gaine n'avait fait autre chose que demander et obtenir en 1857 un brevet pour la préparation du papier-parchemin, en suivant à la lettre le procédé que nous avions découvert et décrit dix ans auparavant, Poumarède et moi.

« M. Warren de la Rue eut donc grand tort de repousser la réclamation, toute scientifique, des véritables inventeurs. Il craignait sans doute que cette réclamation de priorité ne fût le prélude de l'attaque de ses brevets devant les tribunaux anglais ou français.

« Mais combien cette idée était loin de notre esprit! Il n'y avait dans notre réclamation qu'une question de science, et la juste susceptibilité de savants qui veulent bien consentir à laisser exploiter par l'industrie une découverte qui leur appartient, mais qui ne peuvent tolérer que, dans un intérêt purement mercantile, on cherche à amoindrir le mérite de leur travail. »

Après la lecture de ces documents, la cause est entendue.

Coton-poudre. — En 1832, Braconnot découvrit que l'amidon, les fibres ligneuses et autres substances analogues, peuvent se changer, par l'action de l'acide nitrique concentré, en un corps léger et combustible auquel il donna le nom de *xyloïdine*.

« On a vu qu'en général, dit-il dans son mémoire *sur la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau*, l'acide nitrique concentré agit moins énergiquement sur les corps inorganiques que lorsqu'il est affaibli. Il m'a paru qu'il en était de même à l'égard des substances végétales, et alors on peut obtenir avec la même matière organique des produits fort différents, comme si on avait affaire à deux acides très distincts. Il me suffira pour le prouver de faire connaître une nouvelle substance, que j'ai obtenue par la réaction de l'acide nitrique concentré sur plusieurs principes immédiats des plantes.

« On sait que l'acide nitrique affaibli dissout la fécule de pommes de terre en un liquide mucilagineux très soluble dans l'eau. On obtient un tout autre résultat avec l'acide nitrique concentré.

« J'ai délayé cinq grammes de fécule avec une suffisante quantité de cet acide, et après avoir agité de temps en temps ce mélange, il a offert aussi une dissolution mucilagineuse parfaitement transparente ; mais celle-ci a été entièrement coagulée par l'eau en une masse blanche caséiforme, laquelle écrasée, bien lavée et desséchée, pesait exactement cinq grammes comme la quantité d'amidon employée...

« Si on expose cette matière à la chaleur, elle s'enflamme avec beaucoup de facilité ; il suffit même de la chauffer sur une carte pour qu'elle se charbonne rapidement aussitôt qu'elle commence à se liquéfier, sans que la partie de la carte exposée à la chaleur soit sensiblement endommagée. »

En 1838, Pelouze reprit ces expériences et constata que, si au lieu de dissoudre les matières cellulosiques (coton, chanvre, lin, papier, etc.), dans l'acide azotique monohydraté, on les immerge pendant quelques minutes dans cet acide, et si on les retire ensuite pour les laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé la forme même des matières cellulosiques, et qui est d'une excessive combustibilité.

Dumas obtint également, à l'aide du papier ou du carton, un composé explosif qu'il appela *nitramidine*, et qu'il proposa d'utiliser pour la confection des gargousses.

Vers la fin de 1845, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon ; mais il n'indiqua ni sa nature, ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *coton-poudre*. En 1846, Böttger, de Francfort, trouva, de son côté, la préparation du coton-poudre. Les deux savants s'associèrent alors et soumirent leur découverte commune à la Confédération germanique. Le prix proposé par celle-ci devait s'appliquer à un produit explosif qui non seulement pût remplacer la poudre sous les diverses formes de son emploi, mais encore présentât sur elle des avantages marqués; une commission fut nommée pour essayer le coton-poudre de Schœnbein et de Böttger, mais la publication de la nouvelle méthode de préparation fut encore ajournée.

Pendant ce temps, Otto, de Brunswich, publiait dans l'*Allgemeine Zeitung* d'Augsbourg (5 oct. 1846) la description d'un procédé de fabrication qu'il venait de découvrir, et qui consistait à plonger, pendant une demi-minute environ, du coton purifié dans l'acide azotique très concentré, puis à le laver et à le dessécher avec soin; le produit obtenu à l'aide de ce procédé présentait les plus grandes analogies avec celui de Schœnbein. Presque en même temps (1847) W. Knopp, à Leipzig, Hieren et Karmarsch, à Hanovre, Taylor en Angleterre, découvraient le mode de préparation par le mélange des acides azotique et sulfurique. Schœnbein et Böttger annoncèrent alors que c'était précisément là leur mode de préparation.

Milton et Gaudin proposèrent plus tard une simplification consistant à employer un mélange fraîchement préparé de salpêtre et d'acide sulfurique.

Le coton-poudre a été surtout étudié par MM. Abel, Berthelot, Sarrau et Vieille.

L'acide concentré et froid donne, d'après M. Béchamp, suivant les conditions de l'expérience, les combinaisons suivantes :

Celluloside hexanitrique $C^{48}H^{28}O^{28}(AzHO^{6})^{6}$.
— octonitrique $C^{48}H^{24}O^{24}(AzHO^{6})^{8}$.
— décanitrique (coton-poudre) $C^{48}H^{20}O^{20}(AzHO^{6})^{10}$.

La cellulose octonitrique se dissout facilement dans l'éther mélangé à un tiers de son poids d'alcool. Cette solution visqueuse, appelée *collodion*, est employée en chirurgie et en photographie.

Cette dissolution a été préparée pour la première fois par M. Maynard, médecin de Boston.

Celluloïde. — Depuis quelques années, on prépare un produit, désigné sous le nom de celluloïde, en mélangeant, soit du papier transformé en pyroxyline, soit du coton-poudre, avec du camphre.

Cette invention est due à deux Américains, les frères Hyatt, qui la firent connaître en 1869. Pour obtenir le papier destiné à cette fabrication, on fait tom-

ber sur une feuille, qui se déroule d'une manière continue, un liquide formé de 5 parties d'acide sulfurique et de 2 parties d'acide azotique; on le presse pour enlever l'excès d'acide et on le lave jusqu'à l'élimination de toute trace d'acide. La masse desséchée est broyée dans un moulin, mêlée avec du camphre, puis broyée de nouveau, comprimée fortement et séchée entre des feuilles de papier buvard sous une presse hydraulique. On la coupe, on la broie, on la lamine et on la comprime de nouveau dans des appareils spéciaux convenablement chauffés.

Sucre de chiffons. — L'action prolongée de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose la tranforme d'abord en dextrine, puis en glucose, ainsi que l'a constaté Braconnot en 1819 (voir *Glucoses*).

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS.

PHÉNOLS.

La classe des phénols a été instituée par M. Berthelot, en 1860.

M. Berthelot, ayant étudié l'éthérification de l'acide phénique et de l'acide thymique, arriva à des résultats si différents de ceux qu'il avait observés avec les alcools ordinaires, qu'il rangea dans un groupe spécial l'acide phénique ou phénol, ainsi que les corps analogues intermédiaires entre les acides et les alcools, groupe auquel il donna le nom générique de *phénols*.

Les phénols ont une fonction chimique distincte de celle des alcools et de celle des acides. Le type de ces composés est le phénol $C^{12}H^6O^2$, qu'on rencontre dans le goudron de houille. Il se combine directement aux bases en formant des composés salins, aussi a-t-il été désigné sous le nom d'acide phénique. Il s'unit avec les acides à la façon des alcools pour former des éthers, et donne, avec l'ammoniaque, une ammoniaque composée, l'aniline; cette propriété lui a valu le nom d'alcool phénylique. Cependant le phénol ne fournit par son oxydation ni aldéhyde normal, ni acide, ni aucun des composés engendrés par les alcools véritables, mais, par contre et par opposition avec les alcools ordinaires, il peut échanger par substitution régulière une partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de la vapeur nitreuse, etc. C'est donc avec raison que M. Berthelot a rangé ce compose, ainsi que quelques autres qui présentent avec lui les plus grandes analogies, dans une classe spéciale. On connaît des phénols monoatomiques, diatomiques et triatomiques.

Phénols monoatomiques.

PHÉNOL ORDINAIRE. $C^{12}H^6O^2$

Le phénol a été découvert, en 1834, par Bunge; il ne l'obtint qu'à l'état impur et le désigna sous le nom d'acide carbolique. En 1841, ce corps devint l'objet de la part de Laurent d'une étude très remarquable. Ce chimiste le prépara à l'état

de pureté, l'analysa, décrivit des propriétés et prépara un grand nombre de ses dérivés; c'est donc à Laurent qu'on doit la connaissance exacte de ce composé.

Sa synthèse a été fait d'abord par M. Church, puis par Dusart, Wurtz et M. Kékulé.

Acide picrique. — En faisant agir l'acide nitrique sur le phénol, il se produit des dérivés nitrés, variables avec la concentration de l'acide et la durée de la réaction ; ces composés sont :

Phénol nitré	$C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$
Phénol dinitré	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$
Phénol trinitré	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$

Le phénol trinitré est connu sous le nom d'acide picrique.

L'acide picrique a été découvert, en 1738, par Haussmann, qui l'obtint par l'action de l'acide azotique sur l'indigo. Velter le prépara ensuite en traitant la soie par l'acide azotique concentré ; aussi fut-il longtemps connu sous le nom d'*amer de Welter*. Fourcroy et Vauquelin étudièrent, les premiers, sa nature, et le distinguèrent de l'acide oxalique avec lequel Haussmann l'avait confondu ; ils indiquèrent, en outre, le moyen de l'obtenir régulièrement par l'indigo. Bartholdi, professeur à l'école de Colmar, obtint également l'acide picrique en traitant l'extrait de saule blanc par l'acide azotique. Chevreul, en 1809, reprit l'étude de cet acide obtenu à l'aide de l'indigo, étudia l'action de la chaleur sur lui et décrivit ses combinaisons avec la potasse, l'ammoniaque, les oxydes terreux et métalliques. Liebig, en 1837, l'étudia de nouveau et lui donna le nom d'acide carbazotique ; il décrivit ses sels et fit connaître sa composition centésimal. Dumas l'analysa aussi et fixa sa formule, ainsi que celles des picrates d'argent, de baryum et de potassium.

Les relations de l'acide picrique avec le phénol ont été établies par les travaux de Laurent ; il prouva que l'acide picrique est du phénol trinitré.

CRÉSYLOLS OU CRÉSOLS. $C^{14}H^{8}O^{2}$

MM. Williamson et Fairlie ont signalé, dans les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille, la présence d'un corps homologue du phénol, qui a été désigné sous le nom de phénol crisylique. Il est formé par le mélange de deux homologues du phénol, l'orthocrésylol et le paracrésylol.

Phénols diatomiques.

RÉSORCINE. $C^{12}H^{6}O^{4}$

La résorcine a été découverte par MM. Hlasiwetz et Barth, par l'action de la potasse fondante sur le galbanum.

HYDROQUINON. $C^{12}H^6O^4$

Ce composé, isomère de la résorcine, a été découvert par Wöhler dans les produits de la distillation sèche de l'acide quinique.

ORCINE. $C^{14}H^8O^4$

L'orcine a été découverte, en 1829, par Robiquet, dans les lichens.

Phénols triatomiques.

PYROGALLOL $C^{12}H^6O^6$

Ce composé, connu également sous le nom d'acide pyrogallique, a été découvert par Schéele, qui le confondait avec l'acide gallique. Il a été distingué plus tard de ce dernier acide par Gmelin. Son histoire est surtout connue par les travaux de Braconnot et de Pelouze.

PHLOROGLUCINE $C^{12}H^6O^6$

Ce composé, isomère du pyrogallol, a été découvert, en 1855, par Hlasiwetz, qui l'obtint en chauffant la phlorétine avec une solution très concentrée de potasse :

$$\underset{\text{Phlorétine}}{C^{12}(H^2O^2)^2(C^{18}H^{10}O^6)} + H^2O^2 = \underset{\text{Phloroglucine}}{C^{12}H^6O^6} + \underset{\text{Ac. phlorétique.}}{C^{18}H^{10}O^6}$$

Acides des phénols

De même que les alcools donnent, par leur oxydation, naissance à des acides, les phénols engendrent également des acides dans les mêmes conditions.

ACIDE SALICYLIQUE $C^{14}H^4(H^2O^2)O^4$

L'acide salicylique a été découvert, en 1838, par Piria, qui l'obtint en fondant l'hydrure de salicyle avec la potasse.

Gerhardt montra ensuite qu'il se forme en soumettant la salicine à l'action de la potasse.

On le prépara ensuite pendant longtemps, comme l'a indiqué M. Cahours, par la distillation de l'huile de *gaultheria procumbens* avec de la potasse : on ob-

tient ainsi du salicylate de potasse, qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

Aujourd'hui on le prépare par le procédé indiqué par Kolbe et Lautemann, en soumettant le phénol à l'action simultanée de l'acide carbonique et du sodium.

HYDRURE DE SALICYLE $H^{14}H^{6}O^{4}$

L'hydrure de salicyle est un aldéhyde-phénol dérivant par oxydation de l'alcool salicylique. Il a été découvert, en 1835, par Pagenstecher dans l'essence de reine des prés. Il a été reproduit trois ans plus tard par Piria en oxydant la salicine.

ACIDE GALLIQUE $C^{14}H^{6}O^{10}$

Les premières recherches exactes sur les propriétés de l'acide gallique ont été faites par les Commissaires de l'Académie de Dijon (Morveau, Maret et Durande), et le résultats de leurs expériences ont été publiées, en 1777, dans le 3e volume de leurs *Eléments et Chimie*; mais dans ces expériences ils avaient employé l'infusion de noix de galle, et. par conséquent, ils obtinrent l'acide gallique en combinaison avec le tannin.

Schéele l'obtint pur en 1785. Il avait remarqué que, dans une infusion de noix de galle dans l'eau froide, il s'était formé un sédiment qu'il trouva être, par l'examen qu'il en fit, de forme cristalline et d'une saveur acide. En abandonnant pendant longtemps à l'air une infusion de noix de galle, et en enlevant de temps en temps la moisissure qui se produisait à la surface, il obtint une grande quantité de ce sédiment qui, lavé à l'eau froide et redissous dans l'eau chaude, lui donna, par l'évaporation très lente de la liqueur, des petits cristaux grenus d'acide gallique.

Braconnot a indiqué le meilleur procédé pour préparer l'acide gallique. On expose les noix de galle à une température de 20 à 25° pendant un mois, en ayant soin de les humecter de temps en temps : elles se gonflent beaucoup, se couvrent de moisissures et se convertissent en une bouillie blanche. On les exprime fortement pour en retirer le liquide qui les mouille, liquide coloré qui ne renferme que fort peu d'acide gallique, et on épuise le résidu par l'eau à l'ébullition ; la solution abandonne par le refroidissement des cristaux colorés, qu'on redissout dans 8 parties d'eau bouillante, et qu'on purifie par le charbon animal.

Robiquet a reconnu que cette formation d'acide gallique est due à l'action d'un ferment azoté sur l'acide tannique. D'après Larocque, elle est déterminée par un ferment quelconque, levûre de bière, chair putréfiée ou toute autre substance putrescible. Robiquet a reconnu que le ferment qui existe dans la noix de galle est de la pectase.

L'acide gallique a surtout été étudié par Pelouze, Strecker, Liebig, Stenhouse, Robiquet, etc.

TANNIN.

Le tannin est, d'après Hugo Schiff, un éther digallique $C^{14}(C^{14}H^{6}O^{10})(H^{2}O^{2})^{2}(O^{4})$, provenant de la combinaison de l'acide gallique avec lui-même, avec élimination des éléments de l'eau.

Le Dr Lewis essaya, le premier, de soumettre à un examen régulier les propriétés des noix de galle, en s'occupant d'une suite d'expériences sur la meilleure méthode de fabrication de l'encre. Il découvrit ainsi qu'elles contiennent une substance qui donne un précipité noir avec les oxydes de fer et qui se coagule avec la colle de poisson. Mais la chimie n'avait pas encore fait assez de progrès pour lui permettre d'isoler et d'examiner cette substance. Deyeux fut le premier chimiste qui reconnut la nature particulière du tannin. Dans son *Mémoire sur la noix de galle,* lu à l'Académie des sciences en 1793, il considéra le tannin comme un corps résineux particulier, mais sans lui assigner aucun nom. En 1797, Séguin, en s'occupant de recherches sur l'art de tanner les cuirs, découvrit que cette substance a la propriété de précipiter la colle-forte de ses dissolutions dans l'eau et de se combiner avec la peau des animaux. Il supposa qu'elle devait constituer la partie essentielle des liquides employés au tannage des peaux ; c'est pour cette raison que les chimistes français lui donnèrent le nom de *tannin* ou *principe tannant.* C'est à Proust que l'on est redevable des premières recherches sur la nature et les propriétés du tannin, ainsi que sur les moyens de l'obtenir à l'état isolé (1798). Pour obtenir le tannin, Proust versait une dissolution de chlorure d'étain dans une décoction de noix de galle ; il se formait ainsi un précipité jaunâtre et abondant, qu'il lavait par décantation et qu'il recueillait ensuite sur un filtre. Le tannate d'étain, mis en suspension dans l'eau, était décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré ; le tout était abandonné pendant quelques jours à la lumière solaire, afin que l'excès d'hydrogène sulfuré se dissipât ou se décomposât. La liqueur filtrée était ensuite évaporée dans une bassine en argent, puis abandonnée au refroidissement : le tannin se déposait.

Le tannin a été étudié par Bouillon-Lagrange, Pelletier, Berzélius, Robiquet, Chevreul et Pelouze.

ANTHRAQUINONE. $C^{28}H^{8}O^{4}$

L'anthraquinone ou oxanthracène a été découvert par Laurent, et étudié ensuite par MM. Grœbe et Lieberman.

Amines correspondant aux phénols

Les phénols donnent, comme les alcools, des amines, ou ammoniaques composées, par la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau.

ANILINE. $C^{12}H^{7}Az$ ou $(C^{12}H^{4})AzH^{3}$

L'aniline a été découverte par Unverborben, en 1826, dans les produits de la distillation sèche de l'indigo ; il lui donna le nom de *cristalline*, à cause de la tendance cristalline de la plupart de ses combinaisons avec les acides.

En 1834, Runge la retira des huiles du goudron de houille, et la désigna sous le nom de *kyanol* (κυανος, bleu), en raison de la coloration bleue violacé que lui communique le chlorure de chaux en présence des acides. Il décrivit ses propriétés et quelques-unes de ses combinaisons salines. Fritzsche, en 1840, dans ses recherches sur l'acide antbranilique, qu'il produisait en soumettant à la distillation un mélange d'indigo et de potasse caustique, obtint une substance basique comme produit de la décomposition de l'acide antbranilique. Il détermina sa composition et lui donna le nom d'*aniline*. L'identité de la *cristalline* et de l'aniline fut constatée par Erdman.

Vers 1842, Zinin, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine obtint une base qu'il nomma *benzidam*. Fritzsche démontra que le benzidam et l'aniline provenant de l'acide anthranilique étaient un seul et même corps. Enfin, en 1843, Hofmann reprit l'étude de l'aniline et montra son identité avec la cristalline, le kyanol et le benzidam.

On prépare aujourd'hui l'aniline par la méthode indiquée par Béchamp, qui consiste à réduire la nitrobenzine par un mélange de fer métallique et d'acide acétique.

TOLUIDINES. $C^{14}H^{6}AzH^{3}$

La toluidine a été découverte, en 1845, par MM. Muspratt et Hofmann, qui l'obtinrent en réduisant par l'hydrogène sulfuré le nitrotoluène provenant de l'attaque par l'acide nitrique du toluène retiré du baume de Tolu. M. Chautard l'obtint ensuite en traitant par la potasse la résine azotée qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.

COULEURS D'ANILINE.

« La propriété que possède l'aniline de se colorer sous l'influence de certains réactifs, disent MM. Charles Girard et de Laire, a été connue de bonne heure. Runge, dès 1835, signala la coloration violette que produit l'hypochlorite de chaux au contact des sels d'aniline. En 1853, Beissenhirtz appela l'attention sur la teinte bleue développée par le mélange du sulfate d'aniline et du bichrômate de potasse. Dans l'intervalle, tous les chimistes qui étudièrent les propriétés et les réactions de l'aniline, tous ceux qui manipulèrent ses sels, observèrent des colorations plus ou moins persistantes, et parfois même la naissance de matières colorant soit en rouge, soit en bleu, en violet ou en pourpre, en

vert, en jaune, les différents dissolvants des produits de la réaction. Ces colorations, connues et reproduites, servirent à caractériser analytiquement l'aniline et ses homologues. Elles sont à ce titre relatées par tous les auteurs.

« Mais les recherches de ces savants ne portèrent pas sur les produits mêmes qui étaient la cause de ces colorations, et, jusque dans ces derniers temps, la nature, la constitution, les propriétés de ces corps et, dans une certaine mesure, leur existence elle-même restèrent complètement ignorées.

« En 1856, un chimiste anglais, M. H. W. Perkin, dans le but d'arriver à la reproduction artificielle de la quinine et d'autres alcaloïdes naturels, étudia l'action de certains agents d'oxydation sur les sels d'aniline en dissolution aqueuse. Son attention fut attirée et bientôt captivée entièrement par les corps colorés qui se forment dans ces conditions. Il prépara des quantités relativement considérables du produit qui prend naissance lorsqu'on traite, en présenee de l'eau, le sulfate d'aniline par le bichromate de potasse. Il fit voir que cette substance était une véritable matière colorante violette capable de se fixer sur les tissus, et le premier il en fit l'application à la teinture. La beauté, la richesse du violet d'aniline ou *mauvéine*, sa solidité plus grande que celle des autres violets alors connus, vulgarisèrent rapidement son emploi, tandis que son origine, son mode de production, sans précédent dans l'histoire des arts chimiques, produisirent une véritable sensation dans l'industrie. On était encore loin cependant de prévoir et de mesurer cette découverte, qui allait avoir pour conséquence presque immédiate la création de toute une industrie nouvelle. A partir de ce moment, l'attention fut appelée sur l'aniline et les matières colorées et colorantes auxquelles elle pouvait donner naissance. Chacun repéta l'expérience initiale due à M. Perkin ; le savant dans son laboratoire, l'industriel dans son usine ; chacun avec sa tournure d'esprit particulière et ses connaissances spéciales. Plusieurs procédés furent successivement trouvés tant en France qu'en Angleterre pour la production de la mauvéine. Publiés aussitôt, ils devinrent à leur tour le point de départ de nouvelles recherches et d'expériences variées qui amenèrent la découverte de nouvelles matières colorantes.

« En 1859. M. Verguin, examinant l'action des corps déshydrogénants sur l'aniline chauffée à l'ébullition, obtint une matière colorante rouge. MM. Renard frères, teinturiers à Lyon, appliquèrent cette substance, qu'ils nommaient *fuschine*, à la teinture et brevetèrent sa préparation. Douée d'un éclat et d'une richesse incomparables, la fuschine causa plus encore que sa devancière, la mauvéine, une véritable révolution dans l'industrie de la teinture. Les investigations dans la voie nouvelle que venait d'ouvrir cette découverte reçurent une impulsion d'une intensité extraordinaire. Les recherches se multiplièrent ; dans l'espace de quelques mois, de nouveaux modes pour préparer la fuschine furent trouvés, décrits, brevetés et appliqués de tous côtés.

« M. Verguin avait produit la fuchsine au moyen du bichlorure d'étain, M. Gerber Keller bréveta l'action du nitrate de mercure. Successivement MM. Dépouilly, Medlock, Nicholson, Ch. Girard et de Laire, indiquèrent l'emploi de l'acide nitrique et celui de l'acide arsénique. Nous ne citons que les brevets les plus importants, ceux qui réalisèrent de véritables progrès, car, pour les mentionner

tous indistinctement, il nous faudrait un volume, tant brevets et additions pullulèrent à cette époque. Ils ne furent point inutiles cependant pour l'avancement général de cette industrie. Les uns et les autres, reproduits aussitôt par les revues scientifiques ou industrielles, reçurent une large publicité. — Dans ces brevets et additions, la plupart des brevetés, excités plus encore par le désir de s'assurer un monopole que par l'amour des recherches scientifiques, donnaient une longue liste de corps pouvant produire également la précieuse matière colorante. Certains même, pour aller plus vite et plus sûrement, embrassaient dans leur énumération la presque totalité des corps de la chimie.

« Vues à distance, cette ardeur de découvertes, cette fougue d'inventions souvent imaginaires, les luttes qu'elles engendrèrent ne laissent pas que de présenter quelque ridicule ; pour beaucoup d'inventeurs ou prétendus tels, ce fut à peu près tout ce qu'ils en retirèrent, mais le public tout entier, l'industrie, la science même en recueillirent des avantages positifs et considérables.

« Au bout d'un an à peine, en effet, il se trouva que cette fuchsine, ce rouge d'aniline si longtemps ignoré, que tant d'illustres savants et d'expérimentateurs habiles avaient rencontré en passant sans le voir, ou regardé sans s'y arrêter, pouvait être produit abondamment, facilement, en faisant réagir sur l'aniline commerciale presque tous les agents oxydants dont dispose la chimie. Il se trouva que cette matière n'était pas seulement une matière colorante douée d'un pouvoir tinctorial prodigieux, d'une beauté de nuance sans égale, d'une facilité d'application singulière, mais qu'elle était encore une véritale source de nouvelles couleurs, aussi riches, aussi tinctoriales qu'elle-même, aussi nombreuses, aussi variées que les couleurs du spectre solaire.

« En effet, vers la fin de 1860, nous parvenions à transformer le rouge d'aniline en matières colorantes, violettes et bleues par l'action de l'aniline sur la rosaniline. En 1862, MM. Usèbe et Cherpin la convertissaient en matière colorante verte, au moyen de l'action successive de l'aldéhyde et de l'hyposulfite de soude. En 1863, M. Hofmann produisait par son moyen de magnifiques matières violettes, violet-bleu et vertes. Quoique vieille de dix ans à peine, l'industrie des couleurs d'aniline était désormais définitivement fondée : ses méthodes, ses procédés essentiels étaient trouvés et n'avaient plus qu'à recevoir du temps et du travail de chaque jour les développements et les perfectionnements qu'ils comportaient. »

GARANCE.

La garance est une plante originaire de l'Asie ; on la cultive en France, surtout en Provence, dans le Languedoc, l'Alsace et l'Auvergne.

Cette culture a pris de grands développements en Algérie.

La racine de garance se compose de trois parties distinctes : une partie ligneuse centrale jaunâtre, une partie corticale rouge, une pellicule légère et rougeâtre. La partie corticale est la seule qui fournisse la matière colorante. La garance du commerce est la racine réduite en poudre.

D'après les travaux de MM. Kopp, Schültzenberger et Schiffert, il existe, tant dans la garance fraîche que dans la garance moulue, des matières colorantes solubles qui, sous l'influence d'une matière azotée jouant le rôle de ferment, se dédoublent en glucose et en principes colorants divers, tels que :

L'alizarine, d'un rouge orangé. La purpurine, d'un rouge pourpre. La pseudo-purpurine, d'un rouge brique.	Teignant les mordants d'alumine en rouge.

Une matière orangée.
Une matière jaune (xantho-purpurine).

Ces corps bien définis sont liés entre eux, d'après M. Schültzenberger et Schiffert, par les relations très simples suivantes :

Alizarine.	$C^{28}H^8O^8$.
Xantho-purpurine.	$C^{28}H^8O^8$ (isomère).
Purpurine.	$C^{28}H^8O^{10}$.
Matière orangée.	$C^{28}H^{10}O^{12}$.
Pseudo-purpurine.	$C^{28}H^8O^{12}$.

Le seul principe colorant ayant de l'importance au point de vue pratique est l'alizarine, car tous les autres se transforment en alizarine pendant les opérations de la teinture.

Purpurine $C^{28}H^8O^{10}$. — La purpurine existe avec l'alizarine dans la garance, où elle a été découverte par Robiquet et Colin. Sa synthèse a été effectuée par M. de la Lande au moyen de l'anthracène tribromé fondu avec de l'hydrate de potasse :

$$C^{28}H^5Br^3O^4 + 3KO^2 = C^{28}H^8O^{10} + 3KBr.$$

La purpurine est une quinone triphénol.

Alizarine $C^{28}H^8O^8$. — L'alizarine, ou principe colorant de la garance, a été découverte, en 1826, par Robiquet et Colin. Lorsqu'on ajoute dans une infusion de garance un acide minéral ou de l'alun, on obtient un précipité de flocons gélatineux d'une teinte fauve; c'est de ce précipité que Robiquet et Colin retirèrent l'alizarine. « Après des essais multipliés, disent-ils dans leurs *Nouvelles recherches sur la matière colorante de la garance*, nous nous trouvions tellement rebutés par ce long et inutile travail que nous étions, comme il est arrivé à tant d'autres, sur le point de tout abandonner, alors qu'il nous vint dans l'idée d'étudier l'action de la chaleur sur notre précipité, et cette fois nous eûmes le bonheur inattendu d'obtenir un résultat qui vint ranimer et notre zèle et nos espérances. Voici le fait :

« En soumettant la substance dont nous venons de faire mention, à l'action d'une chaleur modérée et longtemps soutenue dans un tube de verre, on voit surgir de ce produit, qui d'abord se ramollit et se fond en répandant une odeur de matière grasse chauffée, une vapeur d'un jaune doré formée de particules brillantes qui viennent se condenser à la partie mitoyenne du tube, et donner naissance à une zone distincte, laquelle se trouve bientôt toute tapissée de lon-

gues et belles aiguilles brillantes, qui s'entrelacent dans tous les sens et réfléchissent une couleur rouge tout à fait semblable à celle du plomb chromaté natif. »

Robiquet et Colin cherchèrent ensuite à obtenir ces cristaux par la voie humide, en employant l'éther. « On sait que ce véhicule n'a point la propriété comme les autres de dissoudre collectivement un grand nombre de produits ; il ne les admet point aussi facilement les uns à la faveur des autres, et son action est beaucoup plus spéciale. C'est donc en traitant par le dissolvant le même précipité fauve qui nous avait fourni nos cristaux par sublimation, que nous sommes parvenus à extraire cette même substance, et qu'il nous a été possible de la recueillir sous la forme de petites aiguilles brillantes ou de plaques micacées, d'un jaune doré, tout à fait semblable à l'or mussif, et qui laissent comme lui des traces durables sur le papier ou sur la peau. Les premières teintures éthérées donnent, par leur évaporation, des cristaux plus aiguillés ; mais à mesure qu'on épuise davantage, la cristallisation devient plus micacée, et ce n'est bientôt plus qu'une espèce de poussière brillante, qui tache les doigts comme celle qu'on trouve sur les ailes de certains papillons.

« Une chose que nous devons faire remarquer ici, c'est que les premiers cristaux aiguillés qu'on obtient paraissent tout-à-fait identiques avec ceux qui proviennent de la sublimation, mais il n'en est pas de même pour les autres, et le produit des dernières cristallisations semble ne presque plus contenir de matière colorante ; ils se teignent à peine quand on les projette dans un eau ammoniacale. Mais on les voit se résoudre immédiatement en une espèce de liquide huileux qui reste à la surface, en sorte qu'il paraît que ces derniers cristaux sont presque entièrement formés d'une matière grasse que l'éther dissout, et qui nous a semblé être acide.

« Nous pensons donc qu'on demeurera bien convaincu avec nous que les cristaux que nous avons obtenus, soit par voie de sublimation, soit par voie de dissolution, ne sont autre qu'une substance colorante particulière contenue dans la garance, et comme désormais elle doit prendre rang au nombre des principes immédiats des végétaux, nous proposons de la nommer *alizarine*, que nous tirons du mot *ali-zari*, usité d'abord dans le Levant, et qui est maintenant consacré dans le commerce pour désigner la racine de garance entière. »

On prépare aujourd'hui artificiellement l'alizarine en suivant une méthode indiquée d'abord par M. Graebe et Lieberman, mais légèrement modifiée. On oxyde l'oxanthracène-monosulfate de soude par trois fois son poids de soude caustique. On facilite l'oxydation en ajoutant un autre réactif oxydant, soit 14 parties de chlorate de potasse pour 100 parties de sel de soude (Koch). On opère dans de grandes chaudières en tôle, munies d'agitateurs et chauffées vers 170°. La réaction dure deux jours. On reprend par l'eau qui dissout l'alizarate de soude, puis on précipite l'alizarine par l'acide sulfurique et on la lave à l'eau.

Cette fabrication de l'alizarine artificielle fait aujourd'hui une concurrence redoutable à la culture de la garance.

L'alizarine est une quinone du phénol.

INDIGO.

L'indigo est un produit tinctorial bleu que l'on retire des plantes cultivées principalement dans les Indes Orientales, à Java, dans l'île de Ceylan, dans l'Amérique du nord, au Bengale, en Chine, au Japon, à Manille, à l'île de France, au Mexique, en Egypte, au Brésil, etc. Les plus importantes appartiennent à la famille des *Légumineuses* et au genre *indigofera*. Ce sont des plantes herbacées à tiges ligneuses peu élevées, à feuilles simples ou pennées, à fleurs réunies en grappes naissant à l'aisselle des feuilles et colorées en rouge, bleu ou blanc. Ces feuilles renferment un grand nombre de principes immédiats, parmi lesquelles s'en trouve un qui, incolore tant qu'il est contenu dans le tissu végétal, devient à l'air, lorsqu'on écrase les feuilles, d'abord vert, puis bleu, et se précipite du liquide dans lequel il était dissous.

C'est ce principe qui constitue l'indigo du commerce.

Indigotine $C^{16}H^{5}AzO^{2}$.

L'indigotine a été isolée par Dumas, en chauffant de l'indigo en poudre dans un têt à rôtir recouvert d'un autre têt semblable ; il trouva à la surface du résidu charbonneux une couche d'aiguilles entrelacées d'indigotine, qu'il enleva au moyen d'une pince.

Pour obtenir l'indigotine, Laurent se procura d'abord de l'indigo purifié par voie de réduction et le distilla dans le vide en opérant dans une cornue de la grosseur d'un œuf. Les cristaux se déposèrent sur le haut de la cornue ; il les lava à l'éther pour enlever un peu d'huile empyreumatique.

M. Baeyer a effectué la synthèse de l'indigotine en partant de l'acide cinnamique extrait du styrax ou préparé artificiellement. L'acide cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4}$ est changé par l'acide nitrique en acide orthonitrocinnamique $C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$ qui, traité par le brome, fixe deux équivalents de ce métalloïde et devient $C^{18}H^{7}Br^{2}(AzO^{4})O^{4}$.

En faisant agir la potasse en solution alcoolique sur ce composé, on obtient l'acide phénilpropionique nitré $C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$, lequel, chauffé avec un mélange de glucose et de carbonate alcalin perd de l'oxygène et de l'acide carbonique, et donne l'indigotine :

$$C^{18}H^{5}(AzO^{4} + H^{2} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{5}AzO^{2}$$

ISATINE $C^{16}H^{5}AzO^{4}$

Lorsqu'on chauffe de l'indigotine avec de l'acide azotique étendu, elle prend deux équivalents d'oxygène et se change en isatine.

Cette substance a été découverte simultanément, en 1884, par Laurent et par Erdman.

« On réduit en poudre, dit Laurent, 1 kil. d'indigo du commerce de bonne qualité ; on le met dans une grande capsule de porcelaine avec assez d'eau pour obtenir une bouillie très liquide. La capsule étant placée sur un feu modéré, on y verse peu à peu de l'acide nitrique ordinaire, en agitant de temps en temps la bouillie. Il se produit une assez vive effervescence, qui n'est cependant presque pas accompagné de vapeurs nitreuses.

« On continue d'ajouter l'acide et de faire bouillir le tout, jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Il faut environ 6 à 700 gr. d'acide nitrique pour détruire complétement l'indigo. La liqueur est colorée en jaune, et l'isatine est mêlée avec une grande quantité d'une matière brune soluble dans les alcalis. On verse plusieurs litres d'eau dans la capsule, et l'on porte le tout à l'ébullition. L'isatine est assez soluble dans l'eau chaude, mais très peu dans l'eau froide ; il faut donc filtrer la liqueur bouillante et sur du papier qui lui permette de passer rapidement. Au bout de 12 heures, l'isatine se dépose sous la forme de petits cristaux mamelonnés rougeâtres. On verse l'eau-mère dans le résidu, on fait de nouveau bouillir, on filtre, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. L'eau-mère concentrée donne encore un peu d'isatine. Pour purifier celle-ci, on la jette dans un entonnoir auprès duquel se trouvent quelques fragments de verre, puis on l'arrose avec de l'eau dans laquelle on a versé un peu d'ammoniaque. Cette dissolution passe rapidement en enlevant une matière brune résineuse. Il ne faudrait pas y verser de l'ammoniaque concentrée, puis la laver avec de l'eau, car cet alcali décompose l'isatine. On lave une dernière fois avec de l'eau pure. »

CHAPITRE IX

LES PRINCIPAUX ALCALOÏDES.

ALCALOÏDES OU ALCALIS ORGANIQUES NATURELS

On a donné le nom d'*alcaloïdes* à une classe de substances extraites des végétaux, jouissant de propriétés spéciales, dont la principale est de s'unir aux acides, à la façon de l'ammoniaque, pour former des sels. Les alcaloïdes existent combinés avec des acides végétaux dans les *papaveracées*, les *solanées*, les *ombellifères*, les *rubiacées*, les *strychnées*, etc. Ce sont eux qui constituent les principes actifs des plantes.

Seguin, Derosne en 1803, Sertuerner en 1804, retirèrent presque simultanément de l'opium une substance cristalline, la *morphine* ; ils en décrivirent les principales propriétés, mais aucun d'eux ne la considéra comme une base; leurs mémoires n'attirèrent que peu l'attention des chimistes. Ce n'est qu'en 1816 que Sertuerner, après avoir repris et étendu ses premières expériences, affirma que la morphine, qu'il appelait *morphium*, possédait toutes les propriétés qui caractérisent les substances basiques et devait être rangée parmi elles. C'est donc à lui qu'appartient l'honneur d'avoir découvert ce nouveau genre de substances. L'annonce de ce fait remarquable fit une vive sensation. « Je vais, dit-il au commencement de son mémoire *sur l'analyse de l'opium*, exposer mes observations, dont j'ose me flatter que les chimistes et les médecins tireront quelque profit. Elles répandront de la lumière sur les caractères principaux de ces deux corps (morphine et acide méconique) et sur les parties constituantes de l'opium, et je crois avoir enrichi la chimie de la connaissance d'un nouvel acide (acide méconique), et de la découverte d'une nouvelle *base alcaline*, la morphine, substance très singulière, qui semble se rapprocher de l'ammoniaque, et qui répandra quelque jour sur les autres bases salifiables. »

Cependant il est de toute justice de rappeler que c'est Vauquelin qui signala, le premier, l'existence d'un alcali végétal, ainsi que le prouve le passage suivant de ses *Expériences sur le Daphné*.

« Nous étant aperçu que le principe acre du daphné ne s'évaporait point avec l'alcool, et qu'il s'évaporait, au contraire, avec de l'eau, nous avons distillé la dissolution de ce principe dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne restât plus de

ce dernier, et après avoir étendu le résidu avec de l'eau, et filtré la liqueur pour en séparer la résine verte, nous avons distillé de nouveau cette liqueur jusqu'à ce qu'elle fût réduite en consistance sirupeuse. Cette substance n'avait plus alors de saveur âcre; mais l'eau distillée que nous avons obtenue en avait une très marquée, qui ne se faisait sentir qu'une heure après l'avoir mise dans la bouche. mais dont l'intensité croissait pendant plusieurs heures, et ne cessait entièrement qu'au bout de 24 à 30 heures. Voici les phénomènes que cette eau a présenté aux réactifs : 1° elle rétablit la couleur du tournesol rougi par un acide : ce qui prouve qu'elle contient un *alcali*, ou une autre substance *qui agit de même ;* cependant elle ne verdit point le sirop de violette.

« 2° Elle précipite en blanc l'acétate de plomb, et ce précipité prend, quand on l'agite, un aspect brillant satiné, comme une ancienne dissolution de savon de suif.

« 3° L'eau de chaux, ni l'eau de baryte n'en éprouvent aucun changement ; ce qui prouve que cette liqueur ne contenait pas de carbonates alcalins.

« 4° Elle précipite le sulfate de cuivre en flocons blanchâtres tirant un peu sur le vert.

« 5° Elle trouble légèrement le nitrate d'argent; mais la liqueur devient rose au bout d'un certain temps. Sont-ce quelques traces d'ammoniaque contenues dans cette eau qui produisent les effets qui viennent d'être exposés, ou serait-ce la matière âcre elle-même ? *Je serais assez disposé à le croire.* » (*Annales de chimie* 1812).

A partir de cette époque, c'est-à-dire après 1816, un grand nombre de savants entreprirent des recherches analogues, et ne tardèrent point à acquérir la conviction que la plupart des végétaux doués d'action énergique sur l'économie, devaient leurs propriétés actives à la présence de bases salifiables particulières. Parmi les chimistes qui se sont occupés avec le plus de succès de ce genre de recherches, il faut surtout citer Pelletier et Caventou.

Les alcaloïdes naturels sont solides ou liquides.

Les alcaloïdes liquides sont volatils; ils ne renferment pas d'oxygène, et sont composés seulement de carbone, d'hydrogène et d'azote; c'est la cicutine, la nicotine et la spartéine.

Les alcaloïdes solides sont fixes, à l'exception de la cinchonine et de la caféine qui se volatilisent à une faible température; ils sont formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Les alcaloïdes ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et verdissent le sirop de violette. Ils s'unissent aux acides pour former des sels, sans élimination des éléments de l'eau.

Les alcaloïdes solides et fixes sont incolores et cristallisent pour la plupart avec une grande netteté; ils sont doués d'une saveur amère et sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Quelques-uns sont solubles dans l'éther, d'autres dans le chloroforme.

Les sulfates, azotates, acétates et chlorhydrates des alcaloïdes sont solubles. La décomposition des alcaloïdes par la chaleur, les agents réducteurs, les acides et les acalis, donne naissance à de l'ammoniaque.

Ils exercent tous une action sur la lumière polarisée et dévient tous le plan de polarisation vers la gauche, à l'exception de la cinchonine et de la quinidine qui le dévient à droite.

Ce sont des poisons très violents.

Jusqu'à présent on n'a pu effectuer la synthèse des alcaloïdes.

Les procédés généraux d'extraction des alcaloïdes varient selon que la base se trouve à l'état de sel soluble ou à l'état de sel insoluble.

Si l'alcaloïde est engagé dans une combinaison insoluble, il faut traiter le végétal par l'acide chlorhydrique étendu qui l'entraînera à l'état de chlorhydrate soluble. En saturant ensuite par la chaux, l'alcaloïde sera précipité; on le purifiera en le dissolvant dans l'alcool et en le faisant cristalliser ensuite.

Lorsque l'alcaloïde se trouve à l'état de combinaison soluble, il faut épuiser le végétal par l'eau; en traitant ensuite la liqueur par une solution de carbonate de soude, l'alcali se précipitera. On le purifiera, comme dans le cas précédent, en le dissolvant dans l'alcool.

ALCALOÏDES DU QUINQUINA

Le quinquina est l'écorce des arbres du genre *cinchona (rubiacées)*. Ces plantes, originaires de l'Amérique méridionale, croissent surtout à une altitude qui varie de 1.200 à 3.000 mètres ; elles sont abondantes dans la Bolivie, le Pérou, l'Equateur et la Nouvelle-Grenade.

Le quinquina fut introduit en Europe, vers 1640, par la comtesse del Cinchon, femme du vice-consul du Pérou, qui avait été guérie d'une fièvre opiniâtre par la poudre de cette écorce. Cette poudre, d'abord connue sous le nom de *poudre de la comtesse*, fut ensuite désignée sous le nom de *poudre des Jésuites*, car ceux-ci favorisèrent la propagation de ce remède, tout en tenant cachée son origine. En 1679, Louis XIV, guéri par une préparation contenant du quinquina, que lui avait donnée un anglais nommé Talbot, lui acheta son secret et ordonna sa divulgation. Mais l'arbre qui produit cette écorce resta inconnu jusqu'au moment où La Condamine en donna la description.

Les espèces commerciales du quinquina sont fort nombreuses ; mais elles ont été divisées en trois grands groupes : 1° les quinquinas gris ; 2° les quinquinas jaunes ; 3° les quinquinas rouges.

Les écorces de quinquina renferment plusieurs alcalis naturels, qui sont :

La quinine	$C^{40}H^{24}Az^2O^4$.
La cinchonine	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$.
La quinidine	Isomène de la quinine.
La cinchonidine	Isomène de la cinchonine.

Les quinquinas gris renferment principalement de la cinchonine, avec ou sans quinine ; les quinquinas jaunes contiennent, au contraire, de la quinine et peu de cinchonine, tandis que ces deux bases sont également réparties dans les quinquinas rouges.

Cinchonine. — Duncan, d'Edimbourg, parvint à retirer de quelques espèces de quinquina une substance cristalline, que Gomez décrivit, en 1811, sous le nom de *cinchonin*, et que Lambert, plus tard, obtint assez pure. Mais aucun de ces chimistes n'en soupçonna la nature alcaline.

Houdou-Labillardière, en préparant du cinchonin pour une leçon de Thénard, fut frappé de l'analogie que cette substance avait avec les alcalis végétaux déjà connus, mais ses occupations particulières ne lui permirent pas d'entreprendre un travail suivi sur ce sujet. Ce furent Pelletier et Caventou qui caractérisèrent la cinchonine comme une base salifiable, analogue à la morphine. Ils entreprirent alors l'analyse des quinquinas, en s'attachant particulièrement à la recherche et à l'étude du principe amer, qu'ils reconnurent consister en deux bases salifiables organiques, l'une qu'ils appelèrent *cinchonine*, et l'autre *quinine*.

Voici la méthode employée par Pelletier et Caventou pour obtenir la cinchonine :

« Nous avons traité à chaud 2 kilog. de quinquina gris concassé par 6 kilog. d'alcool fort ; nous avons répété quatre fois cette opération ; les teintures alcooliques ont été réunies et distillées pour retirer tout l'alcool. Nous avons eu soin d'y ajouter 2 kilog. d'eau distillée, afin que la matière dissoute dans l'alcool fut garantie de l'action immédiate du calorique après la séparation de l'alcool. Cette substance, reçue sur un filtre qui donna passage à la liqueur aqueuse, était d'une couleur rougeâtre, d'apparence résineuse ; dans cet état, elle fut lavée sur le filtre même avec de l'eau légèrement alcalisée par de la potasse. La liqueur qui était passée à travers le filtre servit de première eau de lavage, après avoir été préalablement alcalisée ; après plusieurs jours de lavage, les liqueurs alcalines passant limpides et sans couleur, la matière restée sur le filtre fut lavée avec une masse assez considérable d'eau distillée ; elle était alors d'un blanc verdâtre, très fusible, soluble dans l'alcool, et donnait des cristaux : c'était le cinchonin du Dr Gomès ; elle avait, dans cet état, quelques caractères des substances résineuses : mais, en la dissolvant dans un acide très étendu d'eau, elle abandondonnait une quantité considérable de matière grasse de couleur verte qui avait tous les caractères de la matière grasse verte obtenue pour la première fois par M. Lauber, en faisant immédiatement agir l'éther sulfurique sur le quinquina. Nous remarquerons ici que si on employait un acide trop concentré, une grande quantité de matière grasse resterait en dissolution dans la liqueur, et le cinchonin qu'on retirait postérieurement s'en trouverait souillé.

« La liqueur acide (c'est l'acide hydro-chlorique que nous employions) était d'un jaune doré. Evaporée, elle donnait des cristaux solubles dans l'alcool et dans l'eau. Sa saveur était trés amère ; elle précipitait abondamment par les solutions alcalines, les gallates, les oxalates alcalins, y laissant des précipités solubles dans l'alcool, etc. Sans nous arrêter davantage à ces propriétés, que nous ne pouvions expliquer dans ce moment, nous avons traité la dissolution par de la magnésie bien pure et à l'aide d'une légère chaleur : le mélange a alors été jeté sur un filtre après son entier refroidissement, et le précipité magnésien a été lavé avec de l'eau. Les premières eaux de lavage étaient jaunes ; elles ont fini par être incolores. Le précipité magnésien, suffisamment lavé et desséché au bain-marie, a été traité à trois reprises par de l'alcool à 40°. Les liqueurs alcooliques,

très amères, légèrement jaunâtres, ont donné, par évaporation, des cristaux en aiguilles d'un blanc sale. Ces cristaux, redissous dans de l'alcool, et remis à cristalliser, ont donné une matière cristalline très blanche et très brillante. On peut aussi obtenir des cristaux très blancs en les lavant à fond avec un peu d'éther sulfurique. Ces cristaux sont de la cinchonine très pure.

« Nous allons maintenant considérer la cinchonine sous le point de vue de l'alcalinité que nous lui avons reconnue. La cinchonine ramène au bleu le tournesol rougi par un acide ; elle s'unit à tous les acides, et paraît former des combinaisons neutres et sans action aucune sur le tournesol, avec les acides minéraux les plus énergiques...... etc. »

Quinine. — « La meilleure manière d'examiner les diverses espèces de quinquina consiste à les considérer sous les mêmes rapports, et, autant que possible, à les traiter par les mêmes méthodes. M. Vauquelin nous avait déjà donné l'exemple de cette marche dans l'examen qu'il fit, il y a quelques années, d'un grand nombre d'écorces de ce genre. Nous avons donc pensé qu'il fallait, avant tout, nous assurer si la cinchonine existait dans le quinquina jaune, si elle pouvait être obtenue par les méthodes employées pour l'extraire du quinquina gris, et si elle était identique dans ces deux écorces. Nous avons donc préparé des teintures de quinquina jaune, pour en extraire la matière résinoïde : celle-ci, traitée par la potasse, a laissé une substance jaunâtre qui s'est dissoute, en grande partie, dans de l'acide hydrochlorique étendu d'eau, en abandonnant une matière grasse qui ne différait de celle du quinquina gris que par sa couleur jaune. La liqueur acide était colorée en jaune ; elle avait une très forte amertume, et ressemblait beaucoup à une dissolution hydro-chlorique de cinchonine. Dans cet état, nous y avons ajouté de la magnésie en quantité plus que suffisante pour s'emparer de l'acide hydrochlorique. La liqueur s'est, en grande partie, décolorée. Le précipité magnésien a été lavé, desséché au bain-marie et traité par l'alcool.

« Les liqueurs alcooliques ont d'abord été distillées, puis abandonnées à une évaporation lente ; nous nous attendions alors à avoir une belle cristallisation de cinchonine : quelle a été notre surprise de n'obtenir qu'une substance jaunâtre transparente et nullement cristalline !

« La substance obtenue devait être, selon nous, de la cinchonine, mêlée de quelque matière étrangère et particulière au quinquina jaune : tous nos soins se sont donc portés à séparer de la cinchonine prétendue la matière étrangère que nous supposions devoir y être unie ; la dissolution dans de nouvelles quantités d'acide ne nous a rien offert de particulier : seulement on séparait quelquefois un peu de matière grasse, encore cela n'avait-il lieu que dans le cas où la substance soluble dans l'acide hydro-chlorique avait été dissoute par un acide trop concentré, parce que, dans ce cas, un peu de matière grasse avait été entraîné. Supposant la présence d'une matière colorante jaune, nous avons eu recours au sous-acétate de plomb. La petite quantité de précipité obtenu par ce moyen n'a pas répondu à notre attente, et cette prétendue cinchonine s'est encore présentée sous forme de plaques non cristallisées. Sachant enfin que l'éther ne dissolvait la cinchonine que dans certaines limites, nous avons recouru

à cet agent; mais notre substance s'y est dissoute entièrement, avec la plus grande facilité, et par l'évaporation lente de l'éther, nous n'avons obtenu aucune marque de cristallisation. Enfin, ayant dissous notre matière dans l'acide acétique, nous y avons versé de l'oxalate d'ammoniaque ; sur-le-champ il s'est formé un précipité d'un blanc éclatant qu'on aurait pris pour de l'oxalate de chaux, s'il n'eut été soluble dans l'alcool. Ce précipité, traité par de la magnésie, et ensuite par de l'alcool, a encore fourni une substance non cristallisée. Enfin, chose remarquable ! cette matière, ainsi traitée, se dissolvait dans tous les acides (quelques-uns seulement devant être en excès), et formait des sels très blancs qui semblaient être plus facilement cristallisables que les sels de cinchonine, dont ils différaient aussi par la forme et par l'aspect. C'est ainsi que, par la force des choses, nous avons été amenés à considérer la matière amère du quinquina jaune comme une base salifiable particulière et différente de la cinchonine. Nous déclarons en même temps que ce n'est qu'après de mûres réflexions, par suite de nombreux essais, et après avoir fait un grand nombre de sels, que nous nous sommes décidés à distinguer l'alcali du quinquina jaune de celui du quinquina gris; mais ce qui nous a surtout déterminés à faire cette distinction, c'est l'existence simultanée de ces deux substances dans quelques espèces de quinquina, et la possibilité de les séparer l'une de l'autre. En effet, si la matière amère du quinquina jaune n'était que de la cinchonine unie à une autre substance, comment pourrait-on séparer la cinchonine pure de la cinchonine impure lorsqu'elles seraient réunies ? Autant dire qu'on pourrait en même temps purifier et ne pas purifier la cinchonine des matières dont elle serait souillée...... Comme, d'ailleurs, cette substance, bien caractérisée, mérite aussi bien un nom particulier que sa congénère dans le quinquina gris, nous avons cru devoir la nommer *quinine*, pour la distinguer de la cinchonine, par un nom qui indique également son origine. »

Quinidine. — La quinidine a été caractérisée, pour la première fois, comme alcaloïde distinct du quinquina par O. Henry et Delondre, en 1833. M. Pasteur, en 1853, dans son travail sur les alcaloïdes des quinquinas, a prouvé que le produit complexe connu dans le commerce sous le nom de quinoïdine était un mélange en proportions variables des alcaloïdes du quinquina, tels que cinchonine, quinidine, cinchonidine et quinidine.

Cinchonidine. — Ce composé, isomère de la cinchonine, a été découvert, en 1844, par Winckler. Le nom de cinchonidine lui a été donné, en 1853, par M. Pasteur, pour indiquer qu'il y a entre cette base et la cinchonine le même rapport qu'entre la quinidine et la quinine.

Cinchonicine. — La cinchonicine, isomère de la cinchonine et de la cinchonidine, a été découverte par M. Pasteur. Elle n'existe pas dans le quinquina à l'état naturel; elle est le résultat d'une transformation isomérique de la cinchonine et de la cinchonidine sous l'influence de la chaleur dans certaines conditions.

Quinicine. — La quinicine a été découverte par M. Pasteur ; elle n'existe pas à l'état naturel dans les écorces de quinquina. Elle a été obtenue par M. Pasteur en soumettant la quinine à l'influence de la chaleur, dans des conditions iden-

tiques à celles qui lui ont servi à produire la cinchonicine au moyen de la cinchonine.

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS.

Les deux principaux alcaloïdes des strychnos sont la strychnine et la brucine; on les extrait de la *noix vomique*, de la *fève de St-Ignace*, du *bois de couleuvre*, de la *fausse angusture*, de l'*upas tieuté* ou matière toxique employée par les Indiens pour empoisonner leurs flèches.

La noix vomique est la semence du vomiquier (*strychnos nux vomica*), arbre de la famille des *logniacées*, croissant dans l'Inde; la semence de l'ignatia amara ou strychnos Ignatii, plante grimpante des îles Philippines transportée dans l'Inde et la Cochinchine, porte dans le commerce le nom de *fève de St-Ignace*; l'écorce du vomiquier est appelée *fausse angusture*. Une espèce voisine, le *vomiquier tieuté*, arbrisseau qui croît à Java, donne une écorce dont la décoction aqueuse sert à empoisonner les flèches. Les Indiens des bords de l'Orénoque et du Rio-Negro extrayent de l'écorce des *strychnos Guianensis* et des *strychnos toxifera* un suc qu'ils mélangent avec diverses substances âcres et stupéfiantes, et dont ils empoisonnent leurs flèches.

Les fèves de St-Ignace contiennent de la strychnine, de la brucine et de l'igasurine; ce dernier corps est, d'après M. Schültzenberger, non pas un alcaloïde particulier, mais un mélange de plusieurs bases.

L'écorce du vomiquier contient presque exclusivement de la brucine; l'upas-tieuté renferme beaucoup de strychnine et deux matières colorantes, l'une jaune et l'autre brun rougeâtre.

STRYCHNINE. $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$

Cet alcaloïde a été découvert par Pelletier et Caventou, en 1818; ils firent connaître leur découverte dans une note lue à l'Académie des Sciences, le 10 août 1818. Le 14 décembre de la même année, ils lurent devant la même assemblée leur *Mémoire sur un nouvel alcali végétal*.

« Linnée pensait, disent ces deux chimistes dans leur Mémoire, que les plantes d'une même famille et, à plus forte raison, celles d'un même genre, étaient le plus souvent douées de propriétés médicales analogues. Murray et Gmelin partageaient cette opinion : c'est encore la doctrine que professent les plus célèbres botanistes de nos jours.

« Si, comme l'on n'en peut douter d'après de telles autorités, l'action que les végétaux peuvent exercer sur l'économie animale est en rapport avec leurs formes essentielles, de sorte que les plantes d'une même famille possèdent généralement les mêmes propriétés médicales, n'est-ce pas parce qu'elles contiennent les mêmes *matériaux immédiats*, et avec ceux-ci un même principe dont l'action sur l'économie animale, plus forte, plus énergique, semble imprimer un caractère à toutes les parties du végétal qui le renferment? Et si Gledisch, Cul-

len et plusieurs autres ont assuré qu'on ne pouvait juger des vertus des plantes d'après leurs formes extérieures et leurs caractères botaniques, c'est qu'ils attachaient un sens trop littéral aux expressions dont se servaient leurs adversaires. Mais en posant ainsi la question :

« *Les végétaux doivent leurs propriétés médicales aux matériaux immédiats qui les constituent ; les végétaux d'une même famille contiennent le plus souvent les mêmes matériaux ou principes immédiats ; la propriété médicale caractéristique, dans chaque végetal, est principalement due à l'un de ces corps ; l'intensité de cette propriété est proportionnelle à la quantité du principe qui la détermine, et si ce principe vient à manquer dans une espèce, la propriété médicale caractéristique de la famille manque avec lui ;* alors l'accord le plus parfait touchant ce sujet régnera parmi les botanistes.

« C'est dans le but d'établir ces vérités d'une manière incontestable que nous avons entrepris des recherches chimiques sur les végétaux les plus actifs de la matière médicale.

« Parmi ceux-ci, on a signalé avec raison plusieurs espèce du genre *strychnos*, et particulièrement la noix vomique et la fève de St-Ignace. Ces deux graines ont, dans ces derniers temps, attiré toute l'attention des physiologistes, et la première a donné lieu à de savantes dissertations lues dans le sein de l'Académie. Les effets de la seconde ont aussi été observés ; mais les difficultés de se procurer cette semence ont rendu les observations moins nombreuses. Plusieurs travaux chimiques avaient aussi été entrepris sur la noix vomique, et il existait deux analyses de cette semence : l'une publiée par M. Desportes, et l'autre, peu différente, par M. Braconnot. L'on ignorait, au contraire, entièrement la composition de la fève de St-Ignace, jusqu'à l'époque où nous étant procuré une certaine quantité de cette substance, nous l'avons soumise à l'examen. C'est en nous occupant de ce travail que nous sommes parvenus à isoler le principe actif de cette matière et des autres *strychnos* vénéneux. Nous l'avons obtenu sous forme cristalline, parfaitement blanc, et avec tous les caractères d'une substance pure et toute particulière, douée des propriétés distinctives et caractéristiques des bases salifiables, c'est-à-dire de la faculté de s'unir aux acides, de les saturer en formant avec eux de véritables sels neutres, solubles, transparents et cristallisables.

« Encouragés par ce succès, nous avons repris l'analyse de la noix vomique, et nous n'avons pas tardé à retrouver dans cette matière le principe alcalin de la fève de St-Ignace. Dans la noix vomique, il constitue, par sa combinaison avec un acide et son mélange avec une matière colorante, le *principe jaune amer* décrit par MM. Desportes et Braconnot. Il existe enfin dans un bois connu sous le nom de *bois de couleuvre*, et que les naturalistes rapportent à un *strychnos* (*strychnos colubrina*)....

« La présence d'une matière active dans trois espèces de plantes d'un même genre nous autorise à faire dériver le nom qu'il est nécessaire de lui imposer comme substance nouvelle, du nom même de ce genre : en conséquence nous proposons d'appeler *strychnine* cette substance.

« Nous l'avions d'abord nommée *vauqueline*, en l'honneur du célèbre chimiste qui le premier a signalé un *alcali organique* ; mais nous nous sommes rangés à

l'avis de MM. les Commissaires de l'Académie, qui ont pensé *qu'un nom chéri ne pouvait être appliqué à un principe malfaisant.* »

Voici comment Pelletier et Caventou préparèrent la strychunine :

« La texture cornée de la fève de St-Ignace, et la quantité de matière grasse qu'elle contient, n'ayant pas permis de la réduire en poudre, nous l'avons divisée au moyen de la râpe. Dans cet état, elle a été soumise à l'action de l'éther sulfurique dans le digesteur à soupape. Nous avons, par ce moyen, obtenu une sorte de beurre ou d'huile de consistance épaisse, d'une couleur légèrement verdâtre, transparente, lorsqu'elle est à l'état de fusion. Cette huile que nous regardions d'abord comme un principe pur, avait sur l'économie animale l'action caractéristique de la fève de St-Ignace, et faisait périr les animaux dans les accès du tétanos. Nous verrons plus bas que cette propriété n'appartient pas à l'huile, mais à un corps qu'elle renferme, et que nous n'y soupçonnions pas alors.

« La fève de St-Ignace, ne cédant rien de plus à l'éther, fut traitée par l'alcool bouillant. Les nombreuses décoctions alcooliques que nous avons été obligés de faire pour enlever à la fève de St-Ignace tout ce qu'elle contenait de soluble dans ce menstrue, ont été réunies après avoir été filtrées deux fois : la première fois, bouillante, pour les séparer de la semence ; la seconde fois, après être entièrement refroidies, pour obtenir une petite quantité de matière circuse qui s'était séparée par le refroidissement. Alors elles ont été soumises à l'évaporation, et ont laissé une matière d'un brun jaunâtre, très amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cette matière avait sur l'économie animale l'action la plus vive et la plus énergique.

« Jusqu'ici notre analyse marchait parallèlement avec l'analyse de la noix vomique, telle qu'elle avait été faite par MM. Desportes et Braconnot. Comme ces deux chimistes, nous trouvions une matière grasse très active et une matière jaune brunâtre, très amère, non moins active que cette dernière. Cependant il nous répugnait d'admettre que deux corps si différents par leurs propriétés chimiques, que la matière grasse et la matière jaune amère, eussent une action semblable sur l'économie animale ; et regardant toujours la matière grasse comme une substance homogène et pure ; ayant au contraire de fortes raisons pour considérer le principe amer coloré comme un composé plus ou moins complexe, notre attention se porta sur ce dernier, et supposant qu'il retenait de la matière grasse en combinaison, nous variâmes nos essais pour l'en séparer entièrement. Nous parvînmes, il est vrai, par plusieurs moyens, à en séparer encore une petite quantité de matière grasse ; mais il conservait toujours son activité. Les solutions dans l'eau et l'acool, l'action de l'éther, des sels, des oxydes métalliques, furent en vain éprouvées, et nous restions toujours dans la même incertitude. Enfin, nous étant aperçus que la matière grasse était susceptible d'être saponifiée, nous tentâmes de l'attaquer dans la matière amère colorée, en employant les alcalis, espérant trouver plus de facilité à opérer la séparation de la matière grasse lorsqu'elle serait dans l'état de saponification. Ayant donc mêlé une solution de potasse caustique avec une solution assez concentrée de la matière jaune amère obtenue de la fève de St-Ignace, il se fit sur le champ un précipité

abondant. Ce précipité, lavé à l'eau froide, dans laquelle il était insoluble, a offert une matière blanche cristalline, d'une excessive amertune ; la liqueur alcaline retenait toute la matière colorante, et un acide ». Ce précipité était la strychnine.

BRUCINE. $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$

La brucine a été découverte, en 1819, par Pelletier et Caventou. « Encouragés, disent-ils dans leur *Mémoire sur une nouvelle base salifiable trouvée dans la fausse angusture*, par l'approbation que l'Académie a daigné accorder à nos précédents travaux, nous prenons la liberté de lui soumettre les nouveaux résultats que nous avons obtenus en continuant l'examen des substances végétales reconnues comme ayant une action énergique sur l'économie animale.. Parmi ces substances, une a principalement fixé notre attention : c'est l'écorce de l'angusture fausse (*brucœa anti-dyssenterica*). Nous espérions y trouver la substance particulière que nous avions découverte dans la noix vomique, et que nous avions nommée *strychnine*.

« En effet, les observations médicales et physiologiques du professeur Emmert et du D[r] Marc, rapportées dens le *Traité des Poisons* de M. Orfila, indiquent une sorte d'identité entre le mode d'action de l'angusture pseudo-ferrugineuse et celui des strychnos, puisque, administrée à la dose de quelques grammes, cette écorce détermine. chez l'homme et les animaux, de violentes attaques de tétanos, et que, comme les strychnos, elle agit sur le système nerveux sans porter au cerveau et sans affecter les facultés intellectuelles. Cette écorce est d'ailleurs douée d'une excessive amertume et a la propriété de rougir par l'acide nitrique concentré. Tout se réunissait donc pour nous faire soupçonner la strychnine dans la fausse angusture, et nous engager à l'y rechercher. On verra quel a été le résultat de ce travail.

« Pour obtenir la strychnine que nous présumions devoir exister dans l'écorce de fausse angusture, nous avons cru devoir employer la méthode qui nous avait réussi dans le traitement de la noix vomique. En conséquence, un kilogramme d'écorce de fausse angusture réduite en poudre grossière a été d'abord soumis à l'action de l'éther sulfurique, pour lui enlever la plus grande partie de la matière grasse qui s'y rencontre aussi en quantité notable. A l'action de l'éther sulfurique, nous avons fait succéder celle de l'alcool rectifié. Les diverses teintures alcooliques, dont les premières étaient d'un jaune rougeâtre, et les dernières presque incolores, ont été évaporées au bain-marie pour chasser l'alcool ; la matière extractiforme obtenue a été dissoute dans l'eau distillée et traitée par le sous-acétate de plomb, qui a précipité la plus grande partie de la matière colorante, puisqu'après le traitement la liqueur était presque décolorée. Cependant, par l'évaporation, une partie de la couleur a reparu. L'excès de plomb a été séparé par l'hydrogène sulfuré.

« Si la liqueur eût contenu de la strychnine, c'eût été le moment de l'obtenir, et nous aurions dû y parvenir en y versant de l'ammoniaque ou une solution de sous-carbonate de potasse ; mais ces réactifs n'y produisaient d'autre changement que de foncer la couleur jaune. Cependant l'ammoniaque déterminait dans

la liqueur des propriétés alcalines, indépendantes de l'ammoniaque elle-même, qu'on pouvait chasser par l'évaporation à siccité. Substituant à l'ammoniaque de la magnésie calcinée et lavée à l'eau bouillante, nous avons produit les mêmes effets ; les liqueurs filtrées étaient non seulement alcalines, mais elles semblaient encore ramener la couleur primitive du tournesol rougie par un acide, avec plus d'énergie que n'aurait pu faire, dans les mêmes circonstances, une solution qui aurait contenu de la strychnine. Nous continuâmes alors à laver sur le filtre le précipité magnésien, jusqu'à ce que les eaux de lavage fussent tout à fait incolores ; alors nous substituâmes à l'eau de l'alcool déflegmé et bouillant, afin d'enlever à la magnésie la strychnine que nous présumions devoir y être mélangée ; mais par l'évaporation de l'alcool nous n'obtînmes aucune trace de strychnine. Nous commençâmes alors à soupçonner fortement dans la fausse angusture la présence d'une substance alcaline différente de la strychnine, et beaucoup plus soluble.

« Cette substance devait alors avoir été dissoute et enlevée par les eaux de lavage : en effet, par l'évaporation de ces eaux nous obtînmes une masse colorée, mais grenue et très alcaline. C'est sur cette matière que nous avons fait nos premières expériences ; c'est en la traitant par des acides que nous avons obtenu des sels particuliers, différents de ceux de la strychnine, et qui nous ont entièrement convaincus que nous avions obtenu une matière alcaline différente de celle des strychnos.

« Il s'agissait d'obtenir la matière alcaline de la fausse angusture à l'état de pureté. Cette condition était nécessaire pour qu'on pût prononcer d'une manière affirmative sur sa nature, et constater ses propriétés ; c'était d'ailleurs dans cet état que nous voulions la présenter à l'Académie. De grandes difficultés se rencontraient dans cette purification. La principale consistait dans la solubilité de la matière alcaline dans l'eau et dans l'alcool ; ce qui nous empêchait d'employer ces agents pour en séparer la matière colorante qui passait avec elle dans toutes les combinaisons que nous en pouvions former ; nous employâmes en vain, dans le même but, l'éther, le charbon, et l'alumine en gelée, dont nous nous étions servis avec succès dans d'autres circonstances pour nous emparer des matières colorantes de plusieurs décoctions végétales. Dans le cas présent, ces matières ne nous offraient aucun avantage. Enfin, après un grand nombre de tentatives infructueuses, nous sommes parvenus au but désiré en employant le procédé suivant :

« Nous avons remarqué que, parmi les sels que forme avec les acides la substance alcaline de la fausse angusture, il y en avait un, sinon insoluble, du moins moins soluble à froid que les autres dans l'alcool absolu : ce sel était l'oxalate. Cette remarque nous donna l'idée d'employer l'alcool pour la purification de notre matière alcaline, en ayant soin de la combiner d'abord avec l'acide oxalique. Nous obtînmes, par ce moyen, un sel parfaitement incolore. Ce sel traité par de la chaux ou de la magnésie, se décompose en cédant son acide ; l'alcali végétal est mis à nu, on le redissout dans de l'alcool bouillant, et on l'obtient enfin cristallisé par l'évaporation lente de l'alcool....

« Cette matière, jouissant de propriétés toutes particulières, et ne pouvant

être rapportée à aucune autre substance connue, doit être désignée par un nom propre ; nous avions d'abord pensé au nom d'*angusturine*; mais il existe une autre espèce d'angusture (le *bomplandia trifolia*), dans laquelle nous n'avons pas trouvé la même substance. Le nom de *brucine* nous a donc semblé plus convenable ; il désigne le nom du végétal qui fournit notre substance, et rappelle le voyageur célèbre *Jacques Bruce*, qui nous a fait connaître cet arbre en rapportant d'Abyssinie des graines qui ont levé dans les jardins botaniques de l'Europe. »

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

L'opium est fourni par le pavot (*papaver somniferum*), de la famille des papavéracées. Après la chute des pétales, on incise la capsule, et il s'écoule des vaisseaux laticifères du mésocarpe un suc blanc, qui se dessèche au bout d'un jour ou deux. Ce suc solidifié constitue l'opium.

L'opium se trouve dans le commerce sous forme de masses se ramollissant entre les doigts, dont la couleur varie du brun clair au rouge noir. Leur structure est opaque, homogène ou granuleuse ; leur odeur est forte et vireuse, leur saveur âcre et amère. L'opium exposé à la flamme d'une bougie brûle avec éclat. Il est presque entièrement soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'alcool.

La composition de l'opium est fort complexe ; la morphine, la codéine, la narcotine, la narcéine sont les alcaloïdes les plus importants contenus dans ce suc végétal ; il en renferme environ les proportions suivantes :

Morphine, de 3 à 21 p. 100 ;
Narcotine, de 1 à 10 ;
Codéine, de 0,25 à 0,85 ;
Narcéine, 0,02.

L'opium provient surtout de Smyrne, de Constantinople, d'Egypte, de Perse, du Bengale et de Malwa.

Dès le XVIe siècle, on eut l'idée de cultiver le pavot en France ; cette culture fut reprise depuis, et on a pu constater que l'opium indigène ne le cédait en rien comme teneur en morphine aux opiums étrangers.

MORPHINE $C^{34}H^{10}AzO^{6}$

En 1803, Seguin et Derosne retirèrent de l'opium des composés cristallisés ; en 1805, Sertuerner, pharmacien à Eimbech, fit connaître le résultat de ses travaux sur la même substance.

En 1817, Sertuerner publia une nouvelle *Analyse de l'opium*, dans laquelle il fit connaître le moyen de retirer de l'opium une substance particulière, à laquelle il donna le nom de *morphine* ; il établit, en outre, l'alcalinité de celle-ci.

« Huit onces d'opium desséché, dit-il, ont été digérées à chaud à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'elle ne fût plus colorée. Après avoir évaporé les teintures, on obtint un extrait translucide, qui se troublait

fortement en le délayant dans l'eau ; mais à l'aide de la chaleur ou en ajoutant une plus grande quantité d'eau, on rétablissait la transparence de la liqueur.

« On satura la dissolution aqueuse de l'extrait par un excès d'ammoniaque, et il se précipita une substance d'un blanc grisâtre, qui se formait en cristaux grenus et translucides. Ces cristaux étant lavés par l'eau à plusieurs reprises, sont la *morphine*, la partie efficace de l'opium, combinée avec un peu d'extractif et d'*acide méconique*.

« Cette substance pesa 16 gros après le desséchement. On la satura par l'acide sulfurique étendu d'eau en léger excès ; on la précipita de nouveau par l'ammoniaque, et on la traita plusieurs fois par cet alcali pour en séparer l'extractif. Mais comme on ne pouvait pas y parvenir, on traita le précipité réduit en poudre impalpables à plusieurs reprises par un peu d'alcool, qui s'en colorait fortement. J'obtins de cette manière à peu près 8 gros de morphine presque incolore.

« On sépara par la cristallisation la petite quantité de morphine qui était dissoute par l'alcool. La substance extractive qui était avec la morphine dans l'alcool comme dans les liqueurs ammoniacales, n'était pas l'extractif pur, mais une combinaison de l'extractif avec la morphine dont celle-ci était la base. Elle était bien soluble dans les acides et dans l'alcool, mais difficilement dans l'eau, et elle colorait en vert les sels de fer par son extractif, et en séparait une partie de l'oxyde par sa morphine. Comme la morphine pure est précipitée de ses dissolutions dans les acides en forme d'une poudre nacrée, et qu'elle cristallise en parallélipipèdes à faces obliques, je présumai que c'était l'extractif qui, combiné avec la morphine, en changeait la forme en une cristallisation grenue presque cubique. Cette présomption fut confirmée en traitant cette substance par l'ammoniaque : celle-ci dissolvit une partie de l'extractif, qui a la nature d'un acide, et retint toujours de la morphine ; mais elle ne put l'en séparer entièrement. L'alcool finit la séparation et dissolvit l'extractif qui restait avec la morphine. Il y a une assez grande différence entre la substance extractive qui est séparée par l'ammoniaque et celle qui est séparée par l'alcool. La première se dissout dans l'eau avec facilité, parce qu'elle contient moins de morphine que la substance *brune* obtenue par l'alcool : dans l'une c'est l'extractif qui prédomine ; dans l'autre, c'est la morphine ; c'est pour cela que l'on peut donner à la première, par une dissolution de la morphine dans l'alcool, l'aspect du corps résineux où la morphine prédomine et fait les fonctions d'une base. L'extrait aqueux d'opium concentré donne toujours par l'ammoniaque ces deux combinaisons.

« Pour avoir la morphine dans toute sa pureté, je la fis dissoudre de nouveau plusieurs fois dans l'alcool, et je l'obtins, par voie de cristallisation, tout à fait incolore et en parallélipipèdes réguliers à faces obliques. La substance qu'on obtient en traitant l'opium par l'alcool, d'après Derosne, cristallise en prismes à angles de 30 à 40°, et rougit fortement les dissolutions de fer.

« La morphine pure a les propriétés suivantes : elle est incolore, soluble dans l'eau bouillante en faible proportion, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, principalement à l'aide de la chaleur ; ses dissolutions sont d'une saveur très

amère, et la morphine y cristallise dans la forme ci-dessus mentionnée. Les dissolutions aqueuse et alcoolique brunissent le papier de curcuma. et rétablissent la couleur bleue du papier de tournesol rougi par les acides. Ce n'est pas l'ammoniaque qui produit cet effet, car la morphine pure n'en contient pas. Elle se dissout facilement dans les acides, et forme des sels neutres fort remarquables. »

Depuis la morphine a été étudiée par de nombreux chimistes, notamment par Robiquet, Pelletier, Liebig et Matthiessen.

NARCOTINE $C^{44}H^{23}AzO^{14}$

La narcotine a été découverte par Derosne, pharmacien à Paris. en 1803. « Je fis évaporer, dit-il dans son *Mémoire sur l'opium*, ma dissolution aqueuse d'opium à une douce chaleur, et je l'amenai à la concentration d'un sirop un peu épais. Jusque là, elle n'avait offert rien de particulier; il s'y était seulement fait un léger dépôt résineux. Mais l'ayant laissé refroidir en cet état, je remarquai qu'elle avait un aspect grenu, qui annonçait évidemment la présence d'un sel qui n'était plus en dissolution dans la liqueur. Je délayai alors mon extrait dans quatre fois son poids d'eau; la dissolution se troubla sur-le-champ, et il se fit bientôt au fond du vase un dépôt considérable. Je décantai la liqueur; je la fis évaporer de nouveau, et je l'étendis, comme la première fois, dans l'eau : il s'y forma encore un dépôt, mais moins abondant que le premier. Je les réunis et je les recueillis sur un filtre. Cette matière, bien égouttée, était d'une couleur brune foncée, et ne paraissait, au premier coup d'œil, être composée que de résine et d'extractif oxygéné; mais en l'examinant plus attentivement, je distinguai une infinité de petits cristaux brillants, répandus dans toute la masse. Je crus qu'il me serait facile de séparer le sel de la résine et de l'extrait oxygéné, en traitant le tout par l'eau bouillante qui dissolverait le sel et laisserait les deux dernières substances intactes. Je versai en conséquence de l'eau bouillante sur ce précipité; l'eau se colora, et il se sépara beaucoup de flocons rougeâtres qui nageaient dans son milieu. Je filtrai la dissolution et je la fis évaporer dans l'espérance d'en obtenir le sel dont je la croyais chargée. Mais je fus trompé dans mon attente, et je n'obtins, par évaporation, qu'une petite quantité de matière extracto-résineuse. Je repris alors le filtre sur lequel étaient les flocons que j'avais séparés de la liqueur, et je remarquai qu'ils étaient brillants et satinés. Je m'imaginai d'essayer l'action de l'alcool bouillant sur eux, et j'eus lieu d'être satisfait, en voyant une prompte dissolution qui donna ensuite, en refroidissant, beaucoup de cristaux colorés par la résine. L'alcool, en s'évaporant à l'air libre, en déposa encore un peu, puis après la résine qu'il tenait en dissolution. »

La narcotine, dont la nature était inconnue, fut longtemps désignée sous le nom de *sel de Derosne*. Elle n'est bien caractérisée que depuis les travaux de Robiquet qui, le premier, s'éleva contre l'opinion soutenue par Sertuerner, que le sel de Derosne était du méconate de morphine.

La narcotine a été étudiée par Pelletier, puis par Wöhler, Blyth, Anderson, Matthiessen et Foster.

NARCÉINE. $C^{46}H^{29}AzO^{18}$

La narcéine a été découverte, en 1832, par Pelletier, de la manière suivante :

L'opium est traité par de l'eau froide, et les liqueurs sont évaporées au bain-marie en consistance d'extrait ; cet extrait est ensuite repris par l'eau distillée, la solution est filtrée, puis traitée par l'ammoniaque qui élimine la narcotine et la morphine. On filtre et on évapore la liqueur à la moitié de son volume ; on y ajoute ensuite de l'eau de baryte qui enlève l'acide méconique. « La solution d'extrait d'opium, dit Pelletier, dont j'ai déjà séparé trois principes cristallisables, la narcotine, la morphine et l'acide méconique, a été traitée par le sous-carbonate d'ammoniaque pour séparer la baryte en excès qu'on y avait introduite. En élevant la température de la liqueur, l'excès de sous-carbonate d'ammoniaque s'est volatilisé ; la liqueur a été évaporée à consistance de sirop épais, qu'on a abandonné pendant plusieurs jours dans un lieu frais : elle s'est alors prise en masse pulpeuse sur laquelle on remarquait des cristaux. La masse pulpeuse a été mise à égoutter et ensuite a été fortement exprimée entre des linges. Dans cet état elle a été traitée par de l'alcool à 40 degrés et bouillant qui l'a en partie dissoute ; il est seulement restée une matière noire visqueuse.

« Les liqueurs alcooliques ont été soumises à la distillation, et, par cette opération, réduites à un petit volume ; par le refroidissement, j'ai obtenu une matière cristalline qu'il m'a été très facile de purifier et d'avoir d'une blancheur éclatante en la faisant dissoudre et cristalliser plusieurs fois. Cette substance, que j'ai reconnue pour être entièrement nouvelle, étant assez soluble dans l'eau bouillante, peut se purifier très facilement par dissolution et cristallisation dans l'eau ; on parvient à l'avoir facilement très blanche en la traitant par le charbon animal purifié, c'est à cette matière que j'ai donné le nom de *narcéine*. »

CODÉINE. $C^{36}H^{21}AzO^{6}$

La codéine a été découverte, en 1832, par Robiquet. « J'ai été chargé, dit-il dans ses *Nouvelles observations sur les principaux produits de l'opium*, il y a peu de temps, par la Société de pharmacie, d'examiner un procédé qui a été proposé par M. William Grégory, d'Edimbourg, pour extraire la morphine. Ce procédé consiste à faire dissoudre, comme d'habitude, l'opium dans l'eau, à rapprocher la dissolution en consistance convenable, et à décomposer par une dissolution de muriate de chaux. Il se forme un précipité de méconate de chaux, et la morphine est retenue dans la liqueur à l'état de muriate ; on rapproche pour faire cristalliser le sel, et on réitère les cristallisations pour l'obtenir parfaitement blanc ; puis on décompose le muriate pour isoler la morphine.

« La première fois que je repétai ce procédé, j'en fus peu satisfait et je n'obtins guère que la proportion ordinaire de morphine, tandis que l'auteur l'annonçait devoir être plus élevée d'un bon tiers; présumant que cette différence pouvait dépendre des qualités d'opium employées de part et d'autre, j'écrivis à M. Grégory pour le prier de me céder quelques lives de son opium ; il eut l'obligeance de m'en envoyer un échantillon, et il me fit observer qu'il ne décomposait point son muriate, attendu que ce sel avait été substitué en Ecosse, avec le plus grand avantage, à toutes les autres préparations d'opium : je fis donc un nouvel essai, et je partageai cet échantillon en deux parties égales ; l'une fut traitée par la méthode de Grégory, pour en obtenir le muriate; l'autre fut soumise au traitement habituel, pour en extraire immédiatement la morphine.

« Je reconnus bientôt que l'opium de M. Grégory était supérieur à celui que nous trouvons ordinairement dans le commerce ; mais la quantité de morphine que j'obtins de l'un des deux essais était loin de représenter la proportion de muriate recueillie dans l'autre, bien que ce sel, parfaitement blanc, ne retînt aucune portion d'eau de cristallisation. Je soupçonnai donc que le muriate de Grégory renfermait quelque chose d'étranger ; je le soumis à différents essais qui ne me firent rien découvrir. Je supposai d'abord que ce muriate s'était trisulé avec la chaux; mais la calcination n'y décelait pas la plus légère trace de matière inorganique; une dernière expérience me parut propre à obtenir quelque certitude à cet égard.

« Je pris poids égaux de muriate de Grégory et de muriate fait directement avec la morphine très pure ; je les décomposai l'un et l'autre par l'ammoniaque, en me mettant rigoureusement dans les mêmes circonstances pour les deux cas. J'avais agi sur 5 gr. Le muriate de Grégory me fournit 4 gr.,10 de morphine, et l'autre 4 gr.,55.

« Frappé de cette différence, et n'en pouvant trouver la cause, ayant opéré sur une trop petite quantité, je résolus d'en répéter l'expérience en grand. 100 livres d'opium furent mises en traitement à ma fabrique, et l'opération fut confiée à M. Berthemot, jeune chimiste qui s'est déjà fait connaître avantageusement par plusieurs observations intéressantes qui ont été publiées dans les recueils périodiques; elle fut conduite avec tout le soin possible et eut un plein succès.

« Ce fut à cette époque que MM. Pelletier et Couerbe firent connaître les intéressantes découvertes de la narcéine et de la méconine ; c'était un motif de plus pour éveiller mon attention et rechercher ces nouveaux produits, que je n'avais pas encore eu le bonheur de rencontrer. L'occasion était belle ; le procédé de Grégory étant d'une extrême simplicité, on avait droit de s'attendre à obtenir tous les produits sans altération, et j'avais fondé les plus grandes espérances sur nos prochains résultats.

« Cependant l'opération touchait à son terme, sans que nous eussions aperçu la moindre particularité. Enfin il ne nous restait plus qu'à décomposer le muriate pour rechercher la cause du déchet observé primitivement. Je fis opérer sur un kilog. seulement, et le poids de morphine obtenue fut encore cette fois inférieur à ce que comportait la proportion de muriate employé. Les eaux-mères réunies

aux eaux de lavages furent évaporées, et après concentration convenable, nous obtînmes une masse cristalline, qui, soumise à la presse, présenta les caractères de l'union triple d'une matière organique, de l'acide hydrochlorique et de l'ammoniaque.

« Brûlés sur une lame de platine, ces cristaux ne laissaient aucun résidu; l'ammoniaque ne formait pas de précipité dans leur solution. Cependant si on broyait ces cristaux avec une dissolution de potasse caustique un peu étendue, il s'en exhalait une forte odeur d'ammoniaque, et on voyait se réunir au fond du vase une petite masse translucide et visqueuse qui semblait être une matière grasse. Je crus enfin avoir rencontré la *méconine*, mais en poursuivant l'examen je reconnus bientôt que c'était un corps tout différent : en effet, le globule visqueux qui s'était réuni au fond de la capsule perdit peu à peu sa transparence, et tout en devenant opaque il augmenta de volume et acquit une telle consistance, qu'une fois séparé de la liqueur surnageante, et lavé avec une petite quantité d'eau froide, je pus le réduire en poudre ; une portion de cette matière, qui paraissait s'être transformée en une espèce d'hydrate, fut soumise à l'action de l'eau bouillante ; elle fut dissoute en partie et communiqua à l'eau une alcalinité très prononcée ; ce n'était donc point de la méconine, du moins à s'en rapporter à ces simples essais ; mais pour acquérir plus de conviction à cet égard, je cherchai à obtenir ce produit dans son plus grand état de pureté, et mon premier soin fut de soumettre la masse cristalline, dont j'ai déjà fait mention, à une nouvelle cristallisation. J'obtins cette fois de petites houppes soyeuses et mamelonnées parfaitement blanches qui ne contenaient plus d'ammoniaque. L'eau-mère en fut soustraite à l'aide de papier Joseph, et je traitai une certaine quantité de ces cristaux par une solution de potasse caustique. Les mêmes phénomènes déjà indiqués se reproduisirent, et je recueillis tout l'hydrate pulvérulent qui s'était déposé au fond de la capsule ; je le lavai en l'arrosant de temps à autre avec de petites quantités d'eau froide, puis je laissai sécher et je traitai par de l'éther bouillant, que l'expérience m'avait démontré être son meilleur dissolvant. Une partie seulement fut dissoute, l'autre résista. La dissolution qui ramenait au bleu le tournesol rougi fut abandonnée à une évaporation spontanée ; il se forma bientôt sur les parois supérieures du vase, et à une assez grande distance du niveau du liquide, de petites plaques radiées dures et transparentes qui devenaient autant de centres de cristallisation alimentés par des stries ascendantes ; cette altération était fort limitée, et l'évaporation ne semblait plus faire de progrès ; le résidu liquide avait acquis une consistance presque sirupeuse. Pensant que l'eau était probablement nécessaire à la formation des cristaux, j'en ajoutai et je vis immédiatement se précipiter une foule de petites aiguilles très blanches, dont le nombre augmenta à tel point que la masse en fut solidifiée ; j'ajoutai encore un peu d'eau, et je jetai le tout sur un filtre ; ces cristaux une fois séchés ont présenté les caractères suivants :

« Exposés à la chaleur sur une lame de platine, ils brûlent avec flamme et ne laissent aucun résidu. Chauffés dans un tube recourbé, ils n'entrent en fusion qu'à 150° environ ; si on laisse refroidir immédiatement après la fusion, le tout ne présente qu'une masse cristalline ; mais si on continue l'action de la chaleur,

le liquide oléagineux grimpe le long des parois, semble fuir la chaleur, mais ne se volatilise cependant pas ; délayés dans l'eau, ils manifestent une alcalinité très sensible, même à froid :

1000 parties	d'eau	à	15°	en dissolvent	12,6
1000	—	— à	43°	—	37
1000	—	— à	100°	—	58,8

« Cette matière à laquelle j'ai donné le nom de *codéine*, est insoluble dans les solutions alcalines ; elle se combine bien avec les acides et forme de véritables sels ».

ALCALOIDES DES SOLANÉES VIREUSES.

La belladone (*atropa belladona*) et la pomme-épineuse (*datura stramonium*) donnent, d'après certains chimistes, un même alcaloïde, l'atropine ou daturine ; suivant d'autres, ces alcaloïdes seraient différents.

ATROPINE. $C^{34}H^{23}AzO^{6}$

L'atropine existe dans toutes les parties de la belladone. Vauquelin a fait quelques recherches analytiques sur cette plante ; plus tard, Brandes, Pauquy, Runge, Tillay, etc., publièrent quelques travaux sur la belladone, sans avoir pu prouver l'existence de l'atropine. En réalité, cet alcaloïde a été isolé en 1833, et presque simultanément, par MM. Geiger et Hess, d'une part, et par M. Mein, pharmacien à Neustadt-Goders, de l'autre, qui l'a obtenu le premier à l'état de pureté.

CAFÉINE OU THÉINE. $C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}$

La caféine a été découverte, en 1821, par Robiquet, en cherchant la quinine dans le café, parce que cette plante est de la même famille que le quinquina et qu'on lui avait reconnu des propriétés fébrifuge.

A la même époque, Pelletier et Caventou, ainsi que Runge, obtinrent également la caféine.

En 1827, Oudry retrouva cette substance dans le thé et la prit pour un corps nouveau, auquel il donna le nom de *théine*. En 1838, Jobst et Mulder montrèrent que la théine et la caféine sont un seul et même corps.

La caféine fut analysée pour la première fois, en 1823, par Dumas et Pelletier.

En 1840, Martins trouva la caféine dans le guarana (*Paullinia sorbilis*) ; Stenhouse constata sa présence, en 1843, dans le thé du Paraguay.

NICOTINE. $C^{20}H^{14}Az^{2}$

Sous le nom de tabac, on désigne les feuilles du *nicotiana tabacum*, plante de la famille des solanées, découverte en 1520 par les Espagnols dans l'une des Antilles, l'île de Tabajo, et introduite en France par Jean Nicot, ambassadeur de François II à la cour de Portugal.

Le tabac contient un alcaloïde, la nicotine, découvert par Vauquelin, en 1809. Après avoir traité le suc de tabac, obtenu par l'expression des feuilles, au moyen de l'acétate de plomb, Vauquelin soumit la liqueur à l'action de l'hydrogène sulfuré. « Nous avons, dit-il, obtenu un liquide bien transparent, de couleur citrine, qui conservait la même odeur et toute l'âcreté du suc entier. Soupçonnant que cette saveur dépendait de la présence d'une huile volatile, nous avons distillé la liqueur, et nous avons obtenu un produit qui avait une légère odeur herbacée et peu de saveur.

« La portion concentrée qui restait dans la cornue, mêlée avec un peu de potasse ou d'ammoniaque, exhalait une odeur vive et tellement pénétrante, qu'en la respirant un peu fortement, elle faisait éternuer et couler les larmes; nous répétâmes cette expérience en employant la potasse sur une quantité plus considérable de matière, et nous distillâmes après avoir étendu d'un peu d'eau. Le nouveau produit que nous obtînmes dans cette deuxième opération, avait la même odeur que la fumée de tabac, était extrêmement âcre, et produisait une sensation semblable à celle qu'on éprouve lorsque la poudre de tabac, respirée trop fortement, tombe dans la gorge.

« Comme ce produit était alcalin, nous avons soupçonné que ce principe, quel qu'il fût, ne se volatilisait qu'à la faveur de l'ammoniaque provenant de la décomposition d'un sel ammoniacal contenu dans le tabac, puisque quand la liqueur était avec excès d'acide, nous n'obtenions pas le même résultat. Cependant dans une opération semblable, faite à la vérité sur un tabac sec, nous avons obtenu un produit dont l'odeur et la saveur étaient pour le moins aussi prononcées, quoique la liqueur d'où il provenait contînt un acide libre. Au reste, par la distillation, nous ne sommes jamais parvenu à isoler parfaitemen cette substance âcre, et même la plus grande partie restait dans la cornue : il paraît d'après cela que l'acide malique diminue la volatilité de ce principe âcre.

« Pour tâcher d'obtenir séparément ce principe, nous avons évaporé à une très douce chaleur la liqueur qui le contenait, et nous l'avons traité par l'alcool à 40 degrés qui, en effet, l'a séparé des autres matières : en faisant ensuite évaporer l'alcool, nous avons remarqué à la surface du liquide, quelques traces d'huile brune, et la portion qui passait à la distillation, acquérait d'autant plus d'âcreté, que l'opération arrivait plus près de sa fin. Cette huile presque solide répandait, lorsqu'on la mettait sur un charbon allumé, une fumée épaisse et une si forte odeur de tabac, qu'elle en était insupportable. »

La nicotine a été préparée à l'état de pureté par Posselt et Reimann, qui cons-

tatèrent ses propriétés alcalines ; elle a été plus tard l'objet des étude de MM. Boutron, Ortigosa, Henry, Barral et Melsens.

CONICINE $C^{16}H^{15}Az$

La conicine existe dans toutes les parties du *conium maculatum* (ciguë) et dans les semences de l'*æthusa cynapium*. Elle a été découverte, en 1827, par Giesecke dans la grande ciguë, et étudiée par Geiger. « Avant eux, disent Boutron-Charlard et Henry, MM. Peschier et Brandes avaient cru devoir attribuer les vertus énergiques de la ciguë à la présence d'un alcaloïde, mais les matières qu'ils ont désignées comme jouissant de cette propriété, nous ont paru d'une nature complexe et ne ressemblant en rien à celle que MM. Giesecke et Geiger nous ont fait connaître depuis. Le procédé suivi par ces chimistes, et notamment celui que M. Geiger a indiqué pour obtenir la *conéine*, nom que M. Berzélius a changé en celui de *conicine* que nous adoptons d'une manière définitive, consiste à distiller la plante fraîche avec de la potasse caustique et de l'eau aussi longtemps que le produit de la distillation a de l'odeur. On neutralise ce produit avec de l'acide sulfurique, on évapore les liqueurs en consistance sirupeuse, et on ajoute de l'alcool anhydre tant que celui-ci en précipite du sulfate d'ammoniaque. On sépare par le filtre le sel précipité, on distille pour retirer l'alcool, on mêle le résidu avec de la potasse caustique très concentrée et on distille de nouveau. La conicine passe mêlée à une certaine quantité d'eau, mais elle surnage sous forme d'une huile jaunâtre, très inflammable, d'une odeur forte et désagréable qui rappelle celle des souris et du tabac, d'une saveur âcre, caustique et amère. La conicine ramène fortement au bleu le papier de tournesol rougi, sature les acides et produit, comme l'ammoniaque, une fumée ou vapeur blanche à l'approche d'un tube imprégné d'acide hydrochlorique. Elle est très vénéneuse. »

ÉMÉTINE $C^{36}H^{40}Az^{2}O^{10}$

L'émétine est le principe émétique des divers *Ipecacuanha*. Elle a été découverte, en 1817, par Pelletier et Magendie : « Ces chimistes, dit Robiquet, se sont d'abord occupés de la partie corticale de l'ipécacuanha brun, et l'ont traitée par l'éther sulfurique à diverses reprises ; ils ont même eu recours à une légère chaleur, afin d'enlever toutes les portions solubles dans ce véhicule. A l'éther, ils ont fait succéder l'alcool très rectifié, et l'ont renouvelé jusqu'à ce qu'il fût sans action, même à l'aide de l'ébullition. La poudre d'ipécacuanha, ainsi traitée et épuisée par ces réactifs, a été séchée de nouveau et soumise à l'action successive de l'eau froide et de l'eau bouillante. Enfin ils ont regardé comme une substance inerte et ligneuse ce qui avait résisté à toutes ces épreuves. Chacun des produits obtenus dans les diverses opérations a été l'objet d'un examen particulier.

« Les teintures éthérées étaient d'un beau jaune doré ; on les a distillées ; les premiers produits obtenus étaient inodores ; les derniers avaient sensiblement

l'odeur de l'ipécacuanha. Le résidu de l'évaporation a fourni une matière grasse, d'une couleur jaune brunâtre lorsqu'elle est en masse, mais en se dissolvant dans l'alcool ou l'éther, elle communiqua à ces liqueurs une couleur jaune dorée. Elle n'a presque pas de saveur; mais son odeur est très forte, et se rapproche de celle de l'huile essentielle de raifort. Elle devient insupportable quand on l'exhalte par la chaleur. Affaiblie par la division dans un véhicule, elle est analogue à celle de l'ipécacuanha : c'est donc à cette matière que l'on doit rapporter l'odeur de cette racine. La matière grasse est plus pesante que l'alcool, et sa pesanteur diffère peu de celle de l'eau. Lorsqu'on la chauffe elle fond aussitôt. L'action de la chaleur en sépare une huile extrêmement fugace, d'une odeur très pénétrante ; mais la plus grande partie de la matière s'altère avant de se volatiliser, et fournit les produits de la décomposition des substances végétales très hydrogénées exposées à l'action de la chaleur. L'huile qu'on obtient n'a plus alors les propriétés et l'odeur de celle dont nous avons parlé ; elle est entièrement empyreumatique. Si d'un autre côté on distille de l'eau avec de la matière grasse, l'eau acquiert fortement l'odeur de l'ipécacuanha. Des iris formés par un excès d'huile volatile paraissent à sa surface.

« On voit donc qu'on doit admettre dans l'ipécacuanha deux sortes d'huile : une volatile, très fugace, qui est le principe de l'odeur ; l'autre fine, grasse, peu ou point odorante par elle-même, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et dans l'alcool.

« Les teintures alcooliques avaient laissé déposer par leur refroidissement quelques flocons légers, qui, réunis sur le filtre, ont été reconnus pour de la cire. Ces teintures étaient d'un jaune brun ; évaporées en vaisseaux clos et à la chaleur du bain marie, elles ont fourni un résidu consistant et d'un rouge safrané ; ce résidu a été repris par de l'eau froide, et s'est dissous pour la plus grande partie ; un peu de cire a encore été séparée par ce moyen. Cette nouvelle solution aqueuse a été également évaporée ; le produit était très déliquescent, légèrement acide, d'une saveur amère et un peu âcre, et n'avait d'ailleurs aucune odeur. On a tenté, au moyen du carbonate de baryte, d'en isoler l'acide : on est bien parvenu à l'enlever de la solution ; mais la trop petite proportion a empêché qu'on ne le séparât de la masse totale du carbonate de baryte employé. Les auteurs pensent que c'est de l'acide gallique, parce que la liqueur acide avait la propriété de faire virer en vert la solution d'acétate de fer. Cette même solution, après avoir été traitée par le carbonate de baryte, a été précipitée par une proportion convenable d'acétate de plomb, qui l'a presque complètement décolorée. Le sous-acétate la décolore tout à fait. Le précipité grisâtre qu'on obtient ainsi, ayant été bien lavé, a été délayé dans de l'eau distillée, et exposé à un courant d'hydrogène sulfuré pour en séparer le plomb. Après cette série d'opérations, la matière restée en dissolution a été reconnue pour être essentiellement vomitive et comme possédant seule la principale propriété de l'ipécacuanha. » Cette matière est l'émétine.

VÉRATRINE $C^{64}H^{49}AzO^{18}$ (?)

La vératrine a été découverte presque simultanément par Meissner dans les semences de cévadille (1818), et par Pelletier et Caventou dans les semences de cévadille, dans la racine de l'ellébore blanc (*veratrum album*) et dans celle du colchique commun (*colchicum autumnale*) (1819).

Meissner épuisait les semences de cévadille par l'alcool, évaporait, épuisait l'extrait par l'eau, précipitait la vératrine par le carbonate de soude et la lavait à l'eau.

Pelletier et Caventou, après avoir débarrassé les mêmes semences des matières grasses à l'aide de l'éther tiède, les épuisaient par l'alcool bouillant. Il se déposait par le refroidissement une matière cireuse qu'ils séparaient et évaporaient l'alcool; l'extrait était dissous dans l'eau, la solution, partiellement évaporée et séparée du dépôt formé, était traitée par l'acétate de plomb et filtrée; ils se débarrassaient de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et faisaient bouillir la liqueur filtrée avec de la magnésie. Ils lavaient le précipité à l'eau, puis le traitaient par l'alcool chaud; celui-ci se chargeait de vératrine qu'ils isolaient par l'évaporation ou la précipitation par l'eau.

MÉNISPERMINE

La ménispermine a été retirée de la coque du Levant par Pelletier et Couerbe, en 1833. Ils l'obtinrent en épuisant les enveloppes de l'amande du *menispermum cocculus* par l'alcool, distillant ensuite l'alcool, reprenant l'extrait par l'eau bouillante et filtrant; par le refroidissement de la liqueur, la picrotoxine se précipitait. Ils reprenaient la partie insoluble dans l'eau bouillante par de l'eau acidulée, et précipitaient la solution par un alcali. Le précipité obtenu était repris d'abord par un peu d'alcool qui enlevait une matière jaune, puis par l'éther qui laissait déposer la ménispermine à l'état cristallin.

CHAPITRE X

LES FERMENTATIONS

« Les phénomènes de fermentation sont aussi anciens que le monde, dit M. Duclaux dans sa *Chimie biologique* (*Encyclopédie chimique*, tome IX) et ont dû être observés par les premiers hommes qui ont eu entre les mains le jus exprimé de certains fruits, par exemple celui du raisin. L'espèce de bouillonement qui s'y produit spontanément, le soulèvement que subit la masse entière, la production continue de petites bulles gazeuses qui viennent crever à la surface, leur ont rappelé l'état d'un liquide placé sur le feu. Il est curieux de voir cette analogie entre l'ébullition et la fermentation alcoolique se traduire dans les langues les plus anciennes. Le nom hébreux du vin (*yine*) vient d'un verbe qui signifie faire effervescence, se soulever, bouillir, et il doit avoir des racines profondes dans les âges, car il a donné le nom du vin à presque tous les peuples de l'Occident. De son côté, le mot fermentation plus récent, vient de *fervere*, bouillir. Le nom allemand de la levûre, *hefe* vient de *heben*, s'élever, et les mots gallo-latins, de *levure* et de *leaven*, expriment les mêmes relations.

« Le changement de goût qui se produit dans le liquide fermenté n'a pas dû paraître moins surprenant que la fermentation elle-même, et les noms de Noé, d'Osiris, de Bacchus, témoignent de la reconnaissance des populations pour ceux qui leur ont donné les boissons alcooliques. La fabrication de la bière, sans doute postérieure à celle du vin, parce qu'elle exige davantage l'intervention de l'homme, était cependant connue de la plus haute antiquité, chez les Egyptiens, les Espagnols et les Gaulois.

« Quant au pain, il a fallu sans doute encore plus longtemps pour apprendre comment on pouvait l'obtenir avec le grain de blé, si difficile à digérer à l'état brut. La mouture, la cuisson, ont dû constituer des découvertes successives, et il semble que la mise en levain n'ait été connue qu'après. Abraham sert du pain sans levain aux deux anges qui lui apparurent dans la vallée de Mambré, et ce n'est guère que du temps de Moïse qu'on voit apparaître le pain fermenté, qui a été et devait être, dès l'origine, considéré comme impur.

« Pendant de longs siècles, on en est resté à ces notions simples. La pratique

se perfectionnait peu à peu ; on apprenait à conserver le vin en y mélangeant de la résine ou des essences ; on le couvrait d'huile à sa surface pour en empêcher l'acétification. Caton connaissait et pratiquait le soufrage des tonneaux. On améliorait en même temps la fabrication du pain. Celui qu'on mangeait dans la Gaule jouissait, par exemple, de la réputation d'être léger et facile à digérer, parce qu'on le faisait lever au moyen de levûre de bière, au lieu de levain ou de farine aigrie. Mais l'étude des phénomènes théoriques de la fermentation a sommeillé jusqu'à la fin du XVI[e] siècle.

« Elle a résisté, en effet, au réveil des études chimiques produit au XI[e] siècle sous l'influence des écrivains arabes, qui, ayant conservé le dépôt des traditions scientifiques des Grecs, le rendirent à l'Occident lorsqu'il s'y fut rétabli un peu de calme. L'alchimie, naissante alors, avait emprunté à l'art sacré du premier millénaire ses mots et ses problèmes, et se proposait un but trop élevé pour s'occuper de phénomènes vulgaires comme la fabrication du pain ou du vin. C'était de l'ingratitude, car l'alchimie toute entière procédait de l'idée de fermentation, surtout de la fermentation panaire. Une masse de pâte qui, cuite immédiatement, n'aurait donné qu'un pain azyme, difficile à digérer, pouvait, mélangée à du levain, s'échauffer, se boursoufler et fournir alors à la cuisson un pain léger et agréable. Or, ce levain était lui-même une portion de pâte levée, fermentée, qui disséminée dans le reste de la farine, lui communiquait ses propriétés. On comprend alors pourquoi dans les écrits de Geber, d'Avicenne et de leurs successeurs, la pierre philosophale était assimilée à un ferment. Pourquoi ? « Parce que le ferment ou levain est ce qui ramène à sa nature, et couleur, et « saveur, les choses à quoi on le mêle. Si on met comme levain un mauvais « corps dans un bon, le bon ne deviendra pas mauvais ; si on met un corps bon « dans un mauvais, le mauvais deviendra bon. » C'était ce que devait faire la poudre de transmutation, qui ajoutée à un métal vil, devait le transformer en un métal noble, et de là cette assimilation qui nous paraît aujourd'hui si singulière.

« Jusqu'au XIII[e] siècle, on ne trouve rien de nouveau sur ces questions. Elles se posent pourtant peu à peu et on essaie une classification des phénomènes, ce qui est le premier pas dans une étude. Pendant que certains alchimistes confondent ensemble la digestion, la putréfaction et la fermentation, d'autres, comme Libavius, les distinguent. Mais tout cela se fait sans raisons solides.

« Ce n'est pas qu'il soit difficile de trouver, dans les écrits publiés à cette époque, des phrases où l'on peut voir, avec un peu de bonne volonté, comme l'aurore et quelquefois l'énoncé de découvertes récentes. Mais il ne faut jamais oublier, en lisant ces vieux auteurs, le monde où ils vivaient, et les conditions dans lesquelles ils écrivaient. Le moyen-âge a échappé à la loi générale qui veut que chez les peuples qui s'ouvrent à l'intelligence, l'imagination et la poésie précèdent le raisonnement et la philosophie. Les circonstances ont fait qu'il n'a eu, pour se façonnner l'esprit, que les creuses spéculations de la théologie scolastique qu'il avait empruntée aux Grecs d'Orient, ou la métaphysique d'Aristote, que les arabes d'Espagne et d'Afrique lui avait transmise après avoir renchéri sur ces substilités. Même dans les sciences qu'ils avaient cultivées avec le plus

d'ardeur et de succès, la géométrie, l'astronomie, et surtout la médecine, les Arabes avaient introduit cet esprit de spéculation raffinée, ce goût de la dialectique et de la controverse qui les distingue encore. Or, ils ont été directement, par leurs écoles d'Espagne ou par leurs écrits, les éducateurs de tous les hommes marquants des XII[e], XIII[e] et XIV[e] siècles, et, par eux, ceux du moyen-âge tout entier. Aussi ne faut-il pas s'étonner de la place que tient la dissertation dans tous les livres de science écrits à cette époque. Elle est le vêtement naturel du fait. Pour Raymond Lulle, l'eau-de-vie n'est pas l'eau-de-vie, c'est la quintessence du vin, une espèce d'un genre qui en comptait plusieurs, et parmi elles des propriétés divines. De là naturellement des spéculations et des discussions sans objet et sans fin, dans lesquelles il serait bien étonnant que ne soient pas entrées de temps en temps des parcelles de vérité. En disputant le vrai avec du faux, le faux avec du vrai, il est impossible de ne pas dire quelquefois juste; mais qu'importe, si on ne sait pas où est l'erreur et où est la vérité.

« En resumé, à raison du mode général d'éducation des esprits au moyen âge, le mot a souvent chez eux précédé l'idée, et l'idée a presque toujours, dans les sciences, précédé le fait. Le mot n'a aucune valeur par lui-même; une idée tant qu'elle reste une vue de l'esprit, est toujours en balance avec une idée contraire; seul, le fait est probant et entraîne la conviction. Or, des faits, les alchimistes n'en ont guère trouvés sur la question de la fermentation. Les définitions qu'ils en donnent ne sont que des paraphrases obscures et prétentieuses des phénomènes que l'on peut observer dans la fabrication du vin ou dans celle du pain. Ils font allusion tantôt au dégagement du gaz (*exaltatio*), tantôt à ce que le pain fermenté peut à son tour servir de levain (*immutatio*), et comme ils ne savent rien ni sur la nature de la substance qui fermente, ni sur celle des produits (sauf pour l'alcool, connu depuis longtemps), il leur est difficile de sortir des généralités sans portée.

« C'est à Paracelse (1493-1541) qu'il faut rapporter l'honneur d'avoir provoqué des études sérieuses, en montrant la vanité du peu que l'on savait. Bien qu'il ait apporté par lui-même peu de faits nouveaux, ses allures militantes, son grand esprit, son dédain pour les connaissances de tradition et les spéculations philosophiques introduites dans la science, devaient exercer une action puissante sur ses contemporains. A l'attrait des études en elles mêmes, il ajoutait l'appât d'un intérêt immédiat. Pour lui, l'homme est un composé chimique; les maladies ont pour cause une altération quelconque de ce composé ; les fièvres putrides, par exemple, sont dues à des substances excrémentielles qui, au lieu d'être rejetées, sont retenues dans l'économie. De là l'utilité de rechercher les médicaments chimiques qui peuvent combattre efficacement la maladie.

« Aussi le XVII[e] siècle ouvre-t-il l'ère des découvertes.

« Van Helmont distingue, pour la première fois, l'acide carbonique des autres gaz, et voyant qu'il s'en dégage dans la fermentation des vins, que c'est lui qui les rend pétillants et mousseux, qu'il s'en dégage aussi dans la digestion, la putréfaction, l'action des acides sur les carbonates, il est conduit à assimiler tous ces phénomènes. Dans son enthousiasme de chercheur heureux, il pousse même son idée jusqu'à l'exagération, en prétendant que toute modification dans l'organisme, y compris la génération, provient d'un ferment.

« Cette idée de corrélation entre la fermentation et les phénomènes normaux et pathologiques de l'être vivant a plus ou moins préoccupés tous ceux qui ont écrit sur ces matières. On la retrouve, sous une forme nette, chez un contemporain de Van Helmont, expérimentateur habile comme lui, mais plus original et plus fécond, R. Boyle, qui, dans un *Essai sur la partie pathologique de la physique*, écrit la phrase remarquable qui suit : « Je dis de nouveau que je ne prétends « pas que la chimie vulgaire peut permettre à un médecin d'expliquer tout ou « partie des phénomènes pathologiques, mais que la vraie chimie peut lui ser- « vir à comprendre quelques-uns d'entre-ceux que l'on ne peut guère expliquer « sérieusement sans elle, et j'ajoute que celui qui comprendra entièrement la « nature des ferments et des fermentations sera probablement, bien plus que « celui qui l'ignore, en mesure de rendre compte d'une manière satisfaisante de « divers phénomènes présentés par plusieurs maladies (les fièvres aussi bien « que les autres), phénomènes qui ne seront probablement jamais bien compris « sans une connaissance intime de la doctrine de fermentation. »

« Nous savons combien l'avenir a justifié la prédiction de Robert Boyle. Passons rapidement sur Kunckel (1630-1702), qui prétend que les maux d'estomac ont pour cause des impuretés qui fermentent, en s'appuyant sur ce que les acides et les plantes amères qui arrêtent la fermentation servent aussi à guérir les maladies de l'estomac ; et arrivons au savant qui a le mieux résumé les connaissances et les idées de son époque sur les fermentations. Bécher (1628-1685) avait étudié ce sujet plus qu'aucun de ses contemporains. « J'ai passé, dit-il, « quelques années dans la pratique des fermentations, de façon à bien tout voir « et ce n'est pas d'après Angelo Sala et d'autres compilateurs que j'écris. »

« De fait, il a sur l'ensemble et les détails du phénomène des idées assez justes et bien développées. Pour lui : « la fermentation est un acte dans lequel le mixte « tout entier ou quelques-unes de ses parties semblables se raréfient, et en s'u- « nissant donnent un nouveau mixte capable de servir à d'autres usages. Les « végétaux ne se putréfient qu'après avoir fermenté ; mais chez les animaux, il « peut y avoir des fermentations sans putréfaction, par exemple, dans le sang. « On distingue deux espèces de fermentations : la fermentation propre et l'acé- « tification. La première est particulière aux moûts sucrés. Les décoctions de « certaines plantes, comme l'orge germé, peuvent aussi l'éprouver, mais après « avoir subi une opération qui y développe le principe sucré. Elle a pour cause « catharctique le ferment. Trop d'alcool l'arrête en précipitant le ferment ou « bien les parties les plus lourdes fermentifiantes. Elle est aussi empêchée « par la chaleur, et du moût évaporé, puis étendu d'eau de façon à être « ramené à son état primitif, fermente beaucoup plus mal que le moût normal. « Enfin, la raréfaction subie par les constituants du mixte provient de la cha- « leur interne du ferment, car on voit toutes les petites bulles gazeuses qui se « dégagent provenir de celui-ci. »

« Cette dernière remarque, interprétée avec nos idées actuelles, peut revêtir un sens très profond, mais à la condition d'y ajouter ce que Becher n'y a jamais mis, car il veut dire simplement que les bulles de gaz proviennent du ferment, comme les bulles de vapeur, dans un liquide en ébullition, proviennent du point

le plus chauffé du vase. Cependant l'observation n'en est pas moins juste et fait reconnaître un homme qui a regardé de près les fermentations. Pourquoi Stahl, son élève, qui l'admirait tant, qui a donné une édition de ses œuvres, ne l'a-t-il pas imité ? Sa haute intelligence et son esprit fécond et généraliteur eussent fait rapidement avancer la science sur ce point important, s'il eût consentit à l'étudier.

« Malheureusement Stahl était un théoricien. Il avait découvert un fait important, c'est que le charbon, corps combustible, pouvait, lorsqu'on le chauffait avec une terre (oxyde métallique), transmettre à cette terre la propriété de brûler, tout en la perdant lui-même, et sur ce fait très général il avait bâti une théorie plus générale encore, et qui a longtemps eu cours, mais si peu solide qu'il a suffi, pour la renverser, d'une expérience bien faite, celle de Lavoisier. Moins solide encore était sa théorie de la fermentation, où il introduisit, en les appuyant de sa grande autorité, des idées professées avant lui par Willis. Pour Stahl : « tout corps amené à l'état de putréfaction transmet très facilement cet « état à un autre corps exempt encore de corruption. C'est ainsi qu'un pareil « corps, entraîné déjà dans un mouvement intérieur, peut entraîner avec la plus « grande facilité, dans un semblable mouvement intérieur, un autre corps encore « en repos, mais disposé par nature à un pareil mouvement. » Il y a deux périodes dans la fermentation. Dans la première, les différentes molécules de la matière fermentescible s'agitent doucement, et les parties plus ou moins atténuées s'unissent ensemble. Dans la seconde, les parties se séparent du mixte en vertu du mouvement qui les anime, et les parties analogues se réunissent à l'exclusion des autres.

« Le ferment n'intervient que pour communiquer son mouvement aux parties analogues de la liqueur fermentescible. Son action est donc, dirions-nous aujourd'hui, purement dynamique. Hâtons-nous de nous rappeler pourtant qu'il ne faut pas interpréter les théories anciennes avec nos idées modernes. L'idée de Stahl tire son origine profonde de deux sortes de faits, de la fabrication du pain et de celle du vin, la première correspondant à la période initiale de la fermentation, pendant laquelle l'agitation est faible, et où les parties analogues au ferment deviennent ferment à leur tour ; la seconde, caractérisée au contraire par le mouvement violent d'ébullition que communique au liquide le gaz, l'*esprit* qui s'en dégage. Généralisez ces deux phénomènes et vous avec la définition de Stahl, et aussi celle de ses prédécesseurs. Si elle a fini par prendre chez Stahl une forme plus précise, c'est que les théories atomiques de Descartes avaient pénétré en chimie, et que, antérieurement à Stahl, cette science était déjà encombrée d'explications où les atomes pointus de certains corps et les parties pliantes de certains autres jouaient constamment un rôle. Pour en prendre un exemple, dans le sujet qui nous occupe, voici ce qu'écrivait Léfèvre dans son *Traité de chimie*, trente ans avant Stahl (1669) : « La fermentation est un « mouvement de l'acide et de l'urineux ou alcali, qui combattent ensemble et « donnent du mouvement aux particules qui composent le mixte. » Quinze ans après Lefèvre, Lemery donnait à son tour la définition suivante : « La fermenta- « tion est une ébullition causée par des esprits qui, cherchant issue pour sortir

« de quelque corps, et rencontrant des parties terrestres et grossières qui s'op-
« posent à leur passage, font gonfler et raréfier la matière jusqu'à ce qu'ils soient
« détachés. Or, dans ce détachement, les esprits divisent, substilisent et séparent
« les principes, de sorte qu'ils rendent la matière d'une autre nature qu'elle était
« auparavant. »

« Il nous est impossible de voir dans la théorie de Stahl autre chose que ce qui se trouvait renfermé dans les définitions de Lefèvre et de Lemery, et probablement des autres chimistes. On a dit que cette théorie était philosophique et séduisante : nous ne discuterons pas la question de savoir si elle mérite ces deux qualifications. Le propre d'une théorie n'est pas d'être philosophique ou séduisante, elle n'a pas même besoin d'être vraie au sens absolue du mot, il lui suffit d'être féconde. Or, la théorie de Stahl ne l'a pas été.

« Le progrès dans la question est venu du dehors et a eu pour origine des faits nouveaux observés dans l'étude des gaz par des savants contemporains de Stahl. Moitrel d'Élement (1719) apprend à rendre les gaz visibles en les faisant passer au travers de l'eau ; Hales (1677-1761) enseigne à les manipuler en les faisant circuler au travers de tubes en verre ou en métal ; Black enfin (1728-1799) les étudie dans leur nature, et les distingue les uns des autres. Il isole, en particulier, l'acide carbonique, en reconnaît les propriétés, et découvre, ce que n'avait pu faire Van Helmont, qu'il est l'unique produit de la fermentation alcoolique, de la combustion du charbon, de l'action des acides sur les alcalis carbonatés. De là, chez lui, l'idée tant de fois émise de rapprocher ces divers phénomènes. Un contemporain de Black, Macbride, fait un pas de plus, et remarquant que la combustion du carbone, la dissolution des terres calcaires par les acides, ont pour caractère commun de détruire la cohésion des solides, et de donner un dégagement d'acide carbonique, il est conduit à attribuer à la présence de ce gaz la cohésion des animaux et des végétaux. La putréfaction les désagrège en les privant d'*air fixe*, et Macbride base sur cette remarque inexacte toute une série de considérations, très goûtées en leur temps, sur les fièvres putrides et infectieuses. »

Tel était l'état de la question, lorsque Lavoisier chercha à découvrir les mystères de la fermentation, et comme pour toutes les questions auxquelles il a touché, il jeta un trait de lumière dans les ténèbres. Appliquant à l'étude de la fermentation l'idée féconde qui lui avait servi à renouveler la face de la chimie, c'est-à-dire n'opérant que balance en main, par poids et par mesures, il s'efforça d'établir le lien ou la relation qui existe entre la matière fermentée, le sucre, et les produits de la fermentation, l'alcool et l'acide carbonique.

« J'ai déja fait observer, dit Lavoisier dans son *Mémoire sur la fermentation spiritueuse*, que la manière de raisonner était la même pour toutes les sciences ; que les chimistes comme les géomètres ne pouvaient procéder que du connu à l'inconnu, par une véritable analyse mathématique et que tous les raisonnements en matière de sciences contenaient implicitement de véritables équations.

« Citons-en un exemple. Je suppose que j'aie à analyser un sel dont je ne connais ni l'acide ni la base. J'introduis un poids connu de ce sel dans une cornue ; je verse dessus de l'acide vitriolique et je distille ; j'obtiens de l'acide ni-

treux (acide nitrique) dans le récipient, et je trouve dans la cornue du tartre vitriolé (sulfate de potasse) ; j'en conclus que le sel qu'on m'avait donné à examiner était du nitre.

« Mais quel est le mécanisme du raisonnement qui m'a conduit à cette conséquence ? Un instant de réflexion le fera bientôt connaitre. Il est clair d'abord que, si j'ai voulu faire le calcul exact des quantités, j'ai été obligé de supposer que le poids des matières employées était le même avant et après l'opération, et qu'il ne s'était opéré qu'un changement de modification. J'ai donc fait mentalement une équation dans laquelle les matières existantes avant l'opération formaient le premier membre, et celles obtenues après l'opération formaient le second, et c'est réellement par la résolution de cette équation que je suis parvenu au résultat. Ainsi dans les circonstances que je viens de citer l'acide du sel que je me proposais d'examiner était une inconnue, et je pouvais l'appeler x. Sa base m'était également inconnue, et je pouvais l'appeler y ; et puisque la quantité de matière a dû être la même avant et après l'opération, j'ai pu dire $x + y$ + acide vitriolique = acide nitreux + tartre vitriolé = acide nitreux + acide vitriolique + alcali fixe, d'où je conclus que x = acide nitreux, y = alcali fixe, et que le sel en question est du nitre.

« Ce raisonnement dont le fil est si facile à saisir dans une opération simple, telle que celle que je viens de citer, est le même dans les opérations les plus compliquées de la chimie, et je vais en faire l'application à la fermentation spiritueuse, une des opérations de la nature et de l'art qui ait été jusqu'ici la moins connue.

« Tout le monde sait que dans la fermentation spiritueuse un corps doux et sucré, étendu d'une certaine quantité d'eau, se change en une liqueur vineuse et spiritueuse, en un esprit inflammable qu'on a nommé *esprit-de-vin* ou *alcool*, et que cet esprit-de-vin peut être changé en une liqueur encore plus inflammable et plus volatile, l'éther.

« On s'attend bien que, pour étudier les phénomènes de la fermentation spiritueuse, je n'ai pas été chercher ces sucres de fruits très composés, dans lesquels le corps sucré est combiné avec beaucoup d'autres principes qu'il est difficile d'en distinguer. J'ai employé le sucre lui-même et le plus pur, je l'ai dissous dans l'eau et j'ai donné le premier mouvement de fermentation par l'addition d'un peu de levûre.

« La proportion d'eau et de sucre nécessaire dans cette opération est jusqu'à un certain point arbitraire. Il y a cependant des limites au-delà desquelles la fermentation ne peut plus avoir lieu. La proportion qui m'a le mieux réussi a été de quatre parties d'eau contre une de sucre ; quant à la levûre il suffit d'en employer un cent-vingtième du poids du sucre, et peut-être même une quantité moindre encore serait-elle suffisante.

« Lorsque le mélange d'eau, de sucre et de levûre a été fait à peu près dans ces proportions, et que la liqueur est exposée à une chaleur d'environ 15 degrés du thermomètre de Réaumur, la fermentation s'excite bientôt et devient sensible par les bulles qui se dégagent et qui viennent crever à la surface ; en même temps la liqueur se trouble, elle se couvre d'une mousse qui n'est autre chose

que de la levûre très divisée, et la fermentation, ainsi que le dégagement de l'air ou du gaz, devient de plus en plus rapide. Si l'on reçoit dans des appareils convenables le gaz qui se dégage, on reconnaît que c'est de l'*air fixe* ou acide carbonique parfaitement pur. La fermentation complètement achevée, la quantité totale de cet acide se trouve être environ de moitié du poids du sucre qu'on a employé : ainsi une livre de sucre produit 8 onces de gaz acide carbonique, c'est-à-dire près de 5000 pouces cubes, ou plus de 100 pintes, mesure de Paris. La liqueur vineuse qui s'est formée, analysée avec soin, n'est plus composée que d'eau, d'esprit-de-vin et d'un peu d'acide végétal dans un état fort approchant du vinaigre. Pour plus de simplicité je négligerai ici cette petite portion d'acide, qui peut être regardée comme une quantité infiniment petite relativement au surplus des matériaux qu'on obtient, et je ne considérerai la liqueur fermentée que comme un mélange d'eau et d'esprit-de-vin. Je reviendrai d'ailleurs, dans la suite, à l'examen de cette petite portion de vinaigre ou acide végétal ; je ferai voir que sa formation est une suite nécessaire de l'opération, et qu'elle provient d'un reste d'oxygène qui n'a pas pu entrer dans les autres combinaisons qui se sont formées. Quand la fermentation est à son terme, on retrouve à peine quelques vestiges de sucre dans la liqueur fermentée, et la quantité d'esprit-de-vin pur et parfaitement rectifié qu'on en peut tirer est, relativement au poids du sucre, dans le rapport de 24 à 41.

« Dans une expérience de ce genre qui m'a le mieux réussi, j'avais employé :

	Livres.	Onces.	Gros.	Grains.
Eau distillée	10	8	»	»
Sucre très-pur	2	8	»	»
Levûre de bière sèche	»	»	3	»
Total.	13	»	3	»

« J'ai obtenu après la fermentation complète et après en avoir recueilli séparément les matériaux :

	Livres.	Onces.	Gros	Grains.
Eau contenant une petite portion d'acide végétal ou vinaigre	10	4	1	»
Esprit de vin pur et dépouillé d'eau autant qu'il le peut être	1	7	5	»
Acide carbonique ou air fixe	1	4	2	»
Levûre sèche	»	»	3	»
Total	13	»	3	»

« Il est clair que la levûre étant ressortie comme elle est entrée, je puis n'en tenir aucun compte ; je puis également retrancher dans cette espèce d'équation les quantités d'eau qui sont égales de part et d'autre, c'est-à-dire qui se sont trouvées les mêmes avant et après l'opération, et je puis par conséquent conclure que 3 onces 7 gros d'eau, plus 2 livres 8 onces de sucre, égalent 1 livre 7 onces 5 gros 18 grains d'esprit-de-vin, plus 1 livre d'acide carbonique (1).

(1) En admettant avec Lavoisier que le sucre se partage en deux groupes particuliers, dont l'un reçoit un supplément d'oxygène pris à l'eau pour former de l'acide carbonique (car

« Maintenant, dans cette équation, il n'y a que le sucre dont les parties constituantes me soient inconnues. Je connais celles de l'eau, et j'ai fait voir dans de précédents mémoires que cette substance, regardée comme élémentaire, était formée de la réunion de 85 parties de base d'air vital ou oxygène, et de 15 parties de base d'air inflammable ou hydrogène. Je connais également l'esprit-de-vin, et je sais, d'après des expériences que j'ai publiées, qu'il est composé d'eau, de base d'air inflammable ou d'hydrogène et de carbone. Enfin je connais les parties constituantes de l'acide carbonique, et j'ai fait voir que 100 parties de cet acide sont composées de 72 de base d'air vital ou d'oxygène et de 28 de carbone. Rien n'était donc plus facile que de substituer toutes ces valeurs dans l'équation précédente et d'en déduire par le calcul celles des parties constituantes du sucre, les seules qui me fussent inconnues. Je supprime le détail de ce calcul, qui est extrêmement simple et que chacun peut répéter. Il me suffira de dire qu'en dernier résultat, j'ai eu pour les parties constituantes de 2 livres 8 onces de sucres :

	Livres.	Onces.	Gros.	Grains.
Hydrogène	»	3	4	49
Oxygène	1	8	»	54
Carbone	»	12	2	41
Total	2	8	»	»

En résumé, pour Lavoisier : « Les effets de la fermentation vineuse se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre qui est un oxyde ; à oxygéner l'un aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui

Lavoisier, lors de la rédaction de ce Mémoire, croyait qu'une certaine quantité d'eau se décomposait pendant la fermentation, idée sur laquelle il revint ensuite (voir *Composition du sucre*), et dont l'autre uni à l'hydrogène de cette même eau, constitue l'alcool, on trouve que les 40 onces de sucre qu'il avait soumises à la fermentation auraient dû donner :

Acide carbonique	20	Accroissement de poids 1,5.
Alcool	21,5	

Lavoisier avait obtenu :

Acide carbonique	20	Accroissement de poids 3,5.
Alcool	23,5	

« L'expérience réduite à ces trois termes, dit Dumas, il est facile de voir que Lavoisier n'avait pu se tromper sur le poids du sucre employé, qu'il avait apprécié assez exactement le volume et le poids de l'acide carbonique obtenu, mais qu'il avait commis une inévitable erreur sur le poids de l'alcool, et qu'il l'avait exagéré, prenant pour de l'alcool pur un alcool aqueux.

« Quoi qu'il en soit, la théorie de la fermentation du sucre, telle que Lavoisier entend l'établir dans ce mémoire, repose sur ces deux points : 1° que le sucre se partage en poids égaux, à peu près, d'acide carbonique et d'alcool; 2° qu'il y a fixation d'eau dans ce phénomène, l'hydrogène de celle-ci se retrouvant dans l'alcool et son oxygène dans l'acide carbonique.

« Les raisonnements qui suivent, où Lavoisier fait intervenir la composition du sucre et celle de l'alcool, pèchent par la base, les analyses de ces deux corps étant incorrects : mais les erreurs se compensent, le carbone étant évalué trop bas, à la fois dans le sucre et dans l'alcool. Il en résulte que les conséquences tirées de l'expérience et du calcul restent les mêmes »

est l'alcool : en sorte que s'il était possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. » (*Traité élémentaire de chimie*).

Les analyses indiquées dans ce mémoire par Lavoisier ne sont pas très exactes ; la composition centésimale du sucre est erronée, l'alcool qu'il a pesé était trop aqueux ; il croyait, en outre, que la fermentation vineuse s'accompagnait de la formation d'une petite quantité d'acide acétique. Cependant, par une circonstance heureuse, ces erreurs étaient en sens inverse et se sont compensées, de sorte que le résultat définitif est très approché de la vérité. Malgré les imperfections, inévitables à l'époque où Lavoisier s'occupait de la fermentation, on peut dire que l'étude de celle-ci n'est entrée dans une voie véritablement scientifique que grâce aux travaux commencés par cet illustre chimiste, et que c'est lui qui a posé la première pierre de l'édifice. Avec les idées de Lavoisier, nous sommes déjà très loin des vagues théories de Stahl et de ses devanciers ; à partir de cette date, l'étude de la fermentation est sortie pour toujours du domaine de la métaphysique pour entrer dans celui des observations exactes ; aussi ne tardera-t-elle pas à faire de rapides progrès.

Lavoisier avait élucidé le côté chimique de la fermentation, en négligeant complètement le côté physiologique ; par conséquent le problème n'était pas complètement résolu. Qu'était-ce donc, en effet, que cette levûre de bière qu'il fallait ajouter à l'eau sucrée pour la faire fermenter, sans laquelle le phénomène n'avait pas lieu, et qui cependant semblait ne jouer aucun rôle dans son explication ?

Dès 1680, Leuvenhœk avait examiné la levûre de bière au microscope, et constaté qu'elle était constituée par de très petits globules sphériques ou ovoïdes, sans pourtant déterminer la nature de ceux-ci.

Dans son Mémoire couronné par l'Institut de Florence, en 1787, Fabroni rapproche la levûre des matières animales. « La matière qui décompose le sucre est une substance végéto-animale, dit-il ; elle siège dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. En écrasant le raisin, on mêle cette matière glutineuse avec le sucre ; dès que les deux matières sont en contact, l'effervescence et la fermentation commencent. »

Les expériences et les conclusions de Fabroni ne parurent pas avoir éclairci suffisamment la question ; aussi, en l'an VIII, la Classe des sciences physiques et mathématiques proposa pour sujet de prix la question suivante :

« Quels sont les caractères qui distinguent dans les matières végétales et animales celles qui servent de ferment de celles auxquelles elles font subir la fermentation ? » Thénard, qui n'avait pas connaissance du travail de Fabroni, essaya de résoudre le problème et publia, en l'an IX, un remarquable mémoire sur la fermentation vineuse, dans lequel il s'occupe principalement de la nature du ferment, de son origine, de son altération pendant l'acte de la fermentation.

« Lavoisier, dit Thénard, qui savait triompher des plus grands obstacles, est le seul qui, éclairant du flambeau de son génie la chimie toute entière, marcha sans s'égarer dans cette route obscure. Ses recherches sur la fermentation seront toujours un modèle à suivre dans l'analyse végétale. Il y porta, comme dans tout ce qu'il a fait d'ailleurs, et cette rigueur dans le raisonnement et cette exactitude

dans l'opération, qui caractérisent sa manière, et qu'on peut regarder comme la source des brillantes découvertes qui illustrent à jamais son nom. Malgré ses beaux travaux, il s'en faut de beaucoup néanmoins qu'il ne nous ait rien laissé à désirer. Quoiqu'il ait versé beaucoup de lumière sur cette partie de la science, l'obscurité qui l'enveloppait était si profonde qu'on ne la voit encore qu'à travers un nuage, et cette vérité ne lui est point échappée. Il a bien senti qu'il n'avait fait qu'ouvrir la carrière, qu'il lui restait à la parcourir ; il l'eût fait sans doute, il eût achevé ce qu'il avait commencé avec tant de succès, si la mort, jalouse de sa fortune et de sa gloire, ne l'avait point enlevé aux sciences.

« Toutes nos connaissances sur la fermentation se bornent effectivement à savoir que la matière sucrée se change en alcool et en acide carbonique par le moyen d'un corps intermédiaire. Mais quelle est la nature de ce corps? Comment agit-il sur le sucre ? Ce sont deux grandes questions qui font le sujet de ce mémoire. »

Tous les jus sucrés naturels, mis en fermentation spontanément, donnent, suivant Thénard, un dépôt qui a l'aspect de la levûre de bière et, comme elle, le pouvoir de faire fermenter l'eau sucrée pure. Cette levûre est de nature animale, c'est-à-dire qu'elle est azotée et qu'elle donne beaucoup d'ammoniaqne à la distillation.

« J'exprimai, dit-il, dans un linge d'un tissu serré, le suc d'un kilogr. de groseilles ; il était trouble et tenait en suspension une matière légèrement gluante, que je séparai par le filtre et que je lavai à grande eau. Comme rien n'est à négliger dans les sciences d'observations, et que souvent le plus petit fait conduit à de grands résultats, je soumis cette matière à un examen suivi. Mon premier soin fut de la mettre avec du sucre et de l'eau, pour savoir si elle serait susceptible de le faire fermenter ; bientôt, en effet, je vis se dégager beaucoup de bulles d'un fluide élastique, que je reconnus pour être de l'acide carbonique. L'effervescence dura huit jours, et au bout de ce temps, la liqueur très agréable à boire, n'était plus que légèrement sucrée ; elle contenait beaucoup d'alcool et imitait à s'y tromper un vin qui n'est point encore totalement fait. On sent que je dus redoubler de zèle et d'attention dans l'examen d'une substance qui me présentait celle que je cherchais ; il était naturel de voir d'abord si toute entière elle était propre à décomposer le sucre. A peine un sixième de son poids pouvant opérer cette décomposition, j'en conclus qu'elle contenait seulement en petite quantité le principe fermentescible que j'essayai vainement par toutes sortes de moyens de séparer et d'obtenir à part; il ne me restait, d'après cela, qu'à l'examiner comparativement avant et après qu'elle eût servi à la fermentation. Celle-ci ne paraissait point l'avoir altérée : cette substance était toujours insipide et insoluble dans l'eau et dans l'alcool, sans action sur la teinture de tournesol, sur le sirop de violettes ; mais en la distillant, elle ne donnait plus de trace d'alcali volatil. Ce résultat qui ne m'étonna point, confirmé par une seconde expérience, fut néanmoins un trait de lumière qui m'assura dans la marche que que je suivais ; il me faisait voir que le germe de la fermentation était de nature animale, il s'accordait avec les idées que j'avais conçues, et donnait à mes soupçons une apparence de réalité.

« Je recherchai dès lors avec grand soin dans le suc de groseilles, cette matière animale que déjà je regardais comme le véritable ferment ; puisqu'elle était insoluble par elle-même, elle devait être en combinaison avec un corps qui la tenait en dissolution. Tous les réactifs que j'employai pour la précipiter étant inutiles, j'eus recours à la fermentation elle-même, et j'observai dans toutes les circonstances les phénomènes qu'elle produit. J'opérai sur près d'un litre de suc filtré et parfaitement clair ; l'appareil était placé dans une étuve où le thermomètre marquait 20 degrés ; la fermentation ne tarda point à se manifester ; il se dégagea bientôt une grande quantité d'acide carbonique ; il se forma beaucoup d'écume ; la liqueur perdit de sa transparence ; elle se troubla même assez pour qu'il se fît un dépôt d'autant plus sensible que la fermentation touchait à sa fin. Ce dépôt, d'un blanc jaunâtre, était gluant, sans saveur ; il brunissait à l'air en se desséchant, et y devenait légèrement acide. Projeté sur des charbons rouges, il y brûlait à la manière des matières animales ; distillé dans une petite cornue, il donnait beaucoup de carbonate d'ammoniaque, même cristallisé. Il faisait fermenter le sucre avec une promptitude extrême. C'était, en un mot, une matière entièrement analogue à la levûre de bière. Je m'empressai de voir si ce phénomène était général ; ce devait être, d'après ma manière de raisonner ; l'expérience m'apprit bientôt, en effet, qu'il appartenait à tous les sucs en fermentation ; et le moût de raisin, et le suc de cerise, celui de poire, de pêche, de pomme, la décoction d'orge, de blé, donnent en fermentant de la levûre. Celui de raisin en donne plus que les autres, mais moins que le suc de groseilles ; aussi fermente-t-il moins promptement que celui-ci ; la cerise et la pêche en déposent à peu près la même quantité. La poire et la pomme en donnent très peu, et voilà pourquoi leur fermentation est si lente. J'aurais bien désiré avoir un plus grand nombre de fruits à ma disposition pour varier davantage mes essais ; ils suffisent cependant pour prouver que là où il se forme de l'alcool, il se forme ordinairement un dépôt de levûre. Au reste, que ceux qui auraient encore quelque doute veuillent bien considérer les deux expériences qui suivent, et je crois qu'ils seront convaincus. (J'avoue même qu'elles n'ont pas peu contribué à lever les objections que je ne cessais de me faire). Je savais que le miel étendu d'eau se changeait peu à peu en une liqueur spiritueuse. Cullen nous apprend que l'urine du diabète sucrée devient alcoolique avec le temps. Je fis fermenter l'un et l'autre, et le dépôt de levûre eût lieu.

« On peut donc, je le répète, annoncer comme une proposition démontrée que, dans toute fermentation spiritueuse, il se dépose une matière animale en tout semblable à celle provenant du moût de bière, jouissant absolument des mêmes propriétés, et de celle surtout de décomposer le sucre et de le convertir en acide carbonique et esprit-de-vin. »

Thénard constata que, pendant l'acte de la fermentation, la levure perdait progressivement son azote et disparaissait pour une partie en se transformant en produits solubles.

En 1810, Gay-Lussac, en examinant les procédés de M. Appert pour la conservation des substances animales et végétales, remarqua que le moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrait en fer-

mentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait le conduisit à exécuter des expériences célèbres, desquelles il résulte « que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, qu'il ne l'est point pour la continuer. »

« J'ai pris, dit Gay-Lussac, une bouteille de moût de raisin conservé depuis un an, et parfaitement limpide : j'ai transvasé le moût dans une autre bouteille que j'ai bouchée exactement, et je l'ai exposée à une température de 15 à 30°. Huit jours après, le moût a perdu sa transparence; la fermentation s'y est établie, et bientôt il s'est trouvé changé en une liqueur vineuse, moussant comme le meilleur vin de Champagne. Une seconde bouteille de moût conservé depuis un an, comme le précédent, mais qui n'avait pas eu le contact de l'air, n'a présenté aucun indice de fermentation, quoique placé dans les circonstances les plus favorables pour la développer.

« J'ai pris alors cette bouteille de moût de raisin, et après avoir fait un trait profond au col avec une lime, je l'ai renversée sur un bain de mercure, et j'en ai détaché facilement le col sans que le moût eut le contact de l'air. J'en ai fait passer une portion sur le mercure dans une cloche contenant une petite quantité de gaz oxygène, et une seconde portion dans une autre parfaitement purgée d'air. La première a fermenté en peu de jours; mais la seconde n'a présenté aucun indice de fermentation, même au bout de quarante jours. En absorbant par la potasse, le gaz acide carbonique qui s'était dégagé pendant la fermentation de la première portion, il n'est resté qu'un résidu extrêmement faible : par conséquent le gaz oxygène que j'avais ajouté avait été absorbé en très grande partie.

« Ces résultats prouvent manifestement que le moût conservé pendant longtemps ne peut point fermenter sans le contact du gaz oxygène. Pour acquérir encore une plus grande certitude à cet égard, j'ai analysé par l'eudiomètre de Volta l'air qui se trouvait dans plusieurs bouteilles de moût conservé depuis un an, et je n'y ai point trouvé d'oxygène.

« J'ai opéré de la même manière sur du suc de groseilles et du moût de raisin, récemment préparés, mais qui avaient été exposés dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante, et j'ai été conduit absolument aux mêmes résultats.

« Il est très remarquable que lorsqu'on a transvasé un suc fermentescible, conservé depuis longtemps, et qui fermenterait parce qu'il a eu le contact de l'air, on peut lui enlever facilement cette propriété en l'exposant de nouveau dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante. On observe que par cette dernière opération il perd sa transparence, et qu'il forme ensuite un léger dépôt; mais il y a cette différence, que ce dernier est propre à exciter la fermentation, tandis que celui qui se forme dans un suc exposé à la température de l'eau bouillante, ne jouit plus de cette propriété.

« D'après ces divers résultats, j'ai regardé comme très probable que le moût de raisin récemment obtenu ne fermenterait point si on écrasait le raisin sans le contact de l'air. En conséquence, j'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grappes de raisin, parfaitement intactes, et après l'avoir renversée sur le mercure, je l'ai remplie cinq fois de suite de gaz hydrogène, pour

chasser les plus petites portions d'air atmosphérique : après cela j'ai écrasé le raisin dans la cloche au moyen d'une tige de fer, et je l'ai exposée à une température de 15 à 20°. Vingt-cinq jours après, la fermentation ne s'était pas manifestée ; tandis qu'elle s'était déclarée le jour même dans du moût auquel j'avais ajouté un peu d'oxygène. Pour m'assurer que c'était à cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'était point manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxygène, et peu de temps après elle a été très vive. J'ai remarqué dans ces deux dernières expériences, que l'oxygène était absorbé presque complètement ; mais je ne puis affirmer s'il est combiné avec le carbone ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbonique cent vingt fois plus considérable que celui du gaz oxygène que j'avais ajouté au moût de raisin ; d'où il est évident que si l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne l'est point pour la continuer ; et que la plus grande partie de l'acide carbonique produit est le résultat de l'action mutuelle des principes du ferment, et de ceux de la matière sucrée.

« Dans une autre expérience du même genre que la précédente, la fermentation s'est déclarée au bout de vingt-et-un jours ; mais le raisin était très avancé : d'ailleurs une portion du même moût mis en contact avec un peu d'oxygène avait fermenté trente-six heures après avoir été préparé. Ainsi il est encore évident, par cette expérience, que le gaz oxygène favorise singulièrement le développement de la fermentation.

« Cette action de l'oxygène sur les sucs fermentescibles s'observe encore dans les substances animales. J'ai vu préparer chez M. Appert des bouteilles contenant du bœuf, du mouton, du poisson même et des champignons, et un mois après, ces diverses substances ont été trouvées parfaitement conservées. Exposées à l'air, elles entreraient promptement en putréfaction à la manière des substances animales fraîches ; si, au contraire, on a la précaution de les remettre en bouteilles lorsqu'elles ont eu le contact de l'air pendant quelques heures seulement, et de les exposer ensuite à la chaleur de l'eau bouillante, elles peuvent se conserver ainsi pendant très longtemps. Mais si les bouteilles sont mal bouchées ; si, surtout la chaleur n'a pas été suffisamment prolongée, et que tout le gaz oxygène contenu dans les bouteilles n'ait pas été absorbé, la putréfaction ne tarde pas à s'y développer. On peut se convaincre, en effet, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène ; et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales......

« En me rappelant que la putréfaction ou la fermentation ne se développent jamais instantanément, j'ai pensé, d'après les résultats précédents, que l'on pourrait conserver les substances végétales ou animales, sans les priver du contact de l'air, pourvu qu'on les exposât de temps en temps à la température de l'ébullition de l'eau. J'ai pris du lait de vache, du suc de groseilles et une dissolution de gélatine, et je les ai exposés tous les jours dans le commencement, et tous les deux jours ensuite, à la température de l'ébullition de l'eau saturée de sel. Deux mois après, toutes ces substances étaient parfaitement conservées. »

En 1813, Astier, pharmacien militaire, inséra, dans les ***Annales de Chimie***, un rapport dans lequel il émit ses idées sur la nature du ferment. « Les anciens, dit-il, avaient admiré comme nous, sans pouvoir l'expliquer, le merveilleux phénomène de la fermentation vineuse, et aujourd'hui nous n'avons pu encore lever le voile qui couvre cet arcane. Plusieurs savants de premier ordre ont fait pour cela de vains efforts et même le demi-dieu Lavoisier, à qui la nature révéla tant de mystères, n'a pu qu'en partie pénétrer celui-ci. Par son ouvrage immortel comme lui, il nous a bien appris que la décomposition de la matière sucrée par l'acte de la fermentation et sa transformation en alcool et en acide carbonique ne provenaient que d'une perte d'équilibre entre les principes constituants du sucre. Mais cet équilibre comment se rompt-il? Il n'y a, comme le disent Lavoisier, MM. Gay-Lussac et Thénard, qu'un ferment tel que la levûre de bière ou le levain naturel du moût qui puisse produire cet effet. Ce dernier a été reconnu par Fabroni de nature animale, et sans doute le premier l'est aussi puisqu'il contient de l'azote; mais nous ne savons pas comment ils agissent, et c'est pourtant là le point essentiel de la difficulté. Ce qui me fait répéter la proposition que j'ai avancée dans mon rapport de 1810 à MM. les Inspecteurs généraux du service de santé des armées, de savoir si cette matière animale dans le ferment est à l'état de vie ou à l'état de mort.

« Il n'y a pas de doute qu'elle soit à l'état de vie dans la levûre de bière puisque si l'on met dans une soucoupe ou mieux encore dans un verre de montre une petite quantité de cette substance, qu'on l'humecte avec une certaine quantité de sirop de raisin pour le rendre demi-liquide et qu'on expose le mélange à une température de 20 à 25 degrés C., il ne tarde pas à se changer en autant de petits vers en tout semblables aux infusoires du vinaigre, perceptible même à la vue simple et se mouvant avec assez de vitesse dans ce fluide gluant. Or la levûre de bière agissant comme le levain naturel du moût, on peut raisonnablement supposer que ce dernier, reconnu d'essence animale par Fabroni et depuis par d'autres chimistes, est aussi à l'état de vie. On peut mieux dire que ce ferment n'est autre chose que des germes d'animalcules, lesquels, venant à se développer par des circonstances convenable, jouent dans la cuve du vigneron le même rôle que jouent les animalcules de la levûre dans la cuve du brasseur. Cela une fois posé, le voile tombe et le mystère s'explique de lui-même : car ces infusoires, dès leur naissance, auront besoin, comme tous les êtres organisés, de respiration et de nourriture; et, de même que tous les êtres vivants, ils ne prendront que ce qui est propre à s'assimiler à leur nature. Supposons donc, ce qui est plus que probable, qu'il leur faut de l'oxygène ou d'un autre principe constituant quelconque du sucre pour se nourrir; en faut-il davantage pour le décomposer? Puisqu'alors même qu'ils n'en consommeraient que la millième partie de ce qu'il en entre dans la composition saccharine, il n'en faudrait pas davantage pour rompre l'équilibre de combinaison et donner lieu à tous les phénomènes de la fermentation si savamment décrite par l'illustre auteur que j'ai cité.

« Cette supposition que je fais n'est pas sans fondement, car ne voyons-nous pas que les animaux et végétaux décomposent par la respiration le mileu dans

lequel ils vivent, en s'emparant, chacun suivant sa nature, des principes qu'ils peuvent s'assimiler ?

« La même chose peut donc arriver dans une solution de sucre (qui par elle-même n'est pas fermentescible), et cela arrive, en effet, lorsqu'on y ajoute de la levûre de bière qui, comme nous l'avons déjà dit, n'est qu'un amas de germes d'animalcules, lesquels venant à éclore par des circonstances propres à leur développement, en deviennent les artisans.

« Je vais, sans cependant rien affirmer, appuyer mon hypothèse de cet axiome connu de tout le monde : que la nature pour ses opérations secrètes en général a besoin du *temps*, de l'*espace* et du *repos* ; à quoi j'ajouterai qu'elle a aussi besoin d'une certaine *température* ni trop haute, ni trop basse, et de la *salubrité du liquide sucré* relativements aux dits êtres vivants ; et je tâcherai de faire voir la probabilité de mon opinion par les moyens connus d'empêcher et d'arrêter la fermentation : ce qui expliquera aussi l'effet des réactifs anti-fermentescibles et des moyens naturels de mûter....

« Je vais prouver à présent que si le ferment est à l'état de mort, la fermentation n'a pas lieu et je ferai entrer dans mon système les belles expériences de MM. Thénard et Gay-Lussac sur les levûres de bière et l'heureuse pratique de M. Appert pour la conservation des substances fermentescibles. L'un des deux chimistes cités a observé que la levûre de bière, si on la fait bouillir, n'est plus fermentifère, ce qui s'explique parfaitement par cela seul qu'en faisant cuire les germes de nos infusoires, ils ne pourront pas plus produire que ne produirait tout autre œuf cuit....

« Le procédé de M. Appert revient au même : en soumettant les substances qu'il veut conserver à la température de l'eau bouillante, il tue les germes existants, et, au moyen de la parfaite obturation des vases, il empêche que d'autres puissent s'y introduire... Mais si on expose de nouveau la substance ainsi conservée à l'air ambiant qui, comme on sait, est le véhicule de toute espèce de germes, il s'y en déposera, et les phénomènes de la fermentation ou de la putréfaction ne tarderont pas à se manifester... »

En 1828, Colin fit de nombreuses expériences qui semblaient démontrer que beaucoup de substances organiques azotées, différentes de la levûre de bière et en voie d'altération peuvent, lorsqu'on les met dans de l'eau sucrée, y déterminer, au bout de quelques heures, une fermentation alcoolique :

« 1° De la pâte de farine fine de froment ayant été préparée sans levain, a pris une saveur sucrée au bout de trente-six heures ; en l'abandonnant encore quelques jours à elle-même, elle est devenue aigre, puis elle a servi de levain à de la pâte récente, et celle-ci s'étant promptement aigrie, on l'a employée pour transformer en alcool 100 gr. de sucre dissous dans 400 gr. d'eau. Le dernier changement qui s'est opéré en un mois m'a engagé à faire sur le gluten les expériences dont je vais parler ;

« 2° L'on se rappelle sans doute que M. Vauquelin a trouvé de l'alcool dans l'eau sure des amidonniers, et que MM. Berthollet, Fabroni et Taddeï regardent le gluten comme un ferment. J'ai, en effet, dans l'espace d'un mois, converti en alcool 100 gr. de sucre dissous dans 400 gr. d'eau et mêlés à 60 gr. de gluten

frais et parfaitement lavé. L'expérience s'en est faite pendant les grandes chaleurs de l'été ; elle s'est achevée en moitié moins de temps lorsque le ferment, étant pesé frais, a été, avant d'être mêlé au sucre, abandonné huit jours à une putréfaction déterminée par la présence de l'eau dont il était imprégné et recouvert. Si donc le gluten peut ainsi remplacer le ferment, rien jusqu'ici n'empêche qu'on ne les croie identiques. Mais voici d'autres faits pour lesquels les hypothèses, auxquelles je viens de me prêter, seraient absurdes ;

« 3° De la viande de bœuf étant fraîche et mêlée au sucre et à l'eau, dans les mêmes rapports que le gluten dont nous parlions à l'instant, la conversion du sucre en alcool s'est effectuée en trois semaines. La viande en ayant été séparée par décantation, on l'a exprimée à la main, puis lavée légèrement, en sorte qu'en a pu s'en servir pour alcooliser même quantité de sucre que devant : la marche de la fermentation a encore été la même, mais cependant un peu moins lente ;

« 4° Une glaire d'œuf ayant été délayée dans 500 gr. d'eau et mêlée à 100 gr. de sucre, il a fallu plus de deux mois pour que le sucre fût converti en alcool : mais encore s'en est-il formé ;

« 5° Du fromage *à la pie* bien égoutté, provenant d'un peu moins d'un litre de lait abandonné à lui-même pendant trois jours, a été délayé dans une dissolution faite avec 100 gr. de sucre et 400 gr. d'eau, et la fermentation s'y est accomplie en trois semaines. Cependant le caséum, la fibrine et l'albumine sont des matières distinctes, comme le prouve les analyses exactes qui en ont été faites par MM. Thénard et Gay-Lussac. J'ai substitué le petit-lait au fromage, et je n'ai pas à beaucoup près aussi bien réussi ; ce qui me porte à croire que le petit-lait n'a agi qu'en raison d'un peu de matière caséeuse qu'il tenait en dissolution.

« 6° Un peu moins d'un litre d'urine de la nuit, provenant d'une personne bien saine, a été mêlé avec 100 gr. de sucre. La fermentation s'y est établie et s'est achevée en un mois. Or, qu'on attribue ce changement spontané au mucus ou à l'urée contenu dans le liquide, il faut encore admettre ici un nouveau ferment. L'expérience a été faite deux fois alternativement sur deux urines provenant de l'un et de l'autre sexe ;

« 7° Enfin 30 gr. de poisson ayant été délayés dans l'eau nécessaire à cet effet, on leur a mêlé 100 gr. de sucre et ajouté assez d'eau pour que la totalité de celle-ci fit un peu moins d'un litre. Cette expérience a duré quatre mois.

« Toutes ces épreuves ont donné lieu à un dégagement d'acide carbonique ; toutes ont donné de l'alcool à la distillation » (1).

Laissons pour quelques instants l'étude de la levûre de bière et revenons, afin de suivre l'ordre chronologique, à celles des produits de la fermentation.

Vers 1815, les analyses de Gay-Lussac et de Thénard, ainsi que celles de de Saussure, fixèrent définitivement la composition du sucre et celle de l'alcool.

(1) Toutes les substances à l'aide desquelles Colin a réussi à provoquer la fermentation alcoolique du sucre n'ont été dans ses expériences que l'aliment azoté de la levûre qui avait pris naissance spontanément.

« Si les conclusions du travail de Lavoisier, dit M. Pasteur, n'avaient pu concorder avec ces nouvelles analyses, nul doute qu'elles eussent été revisées par l'expérience et que l'on n'eût été frappé davantage de la grande inexactitude des mesures de Lavoisier; mais, bien au contraire, il devint alors facile de faire voir théoriquement qu'en ajoutant de l'alcool et de l'acide carbonique, on pouvait reproduire la composition du sucre. »

C'est ce que fit remarquer Gay-Lussac dans une lettre adressée à Clément, en 1815. Après avoir discuté les analyses récentes du gaz oléfiant, de l'alcool, de l'éther et du sucre, il arrive à cette déduction théorique : « Si l'on suppose maintenant que les produits que fournit le ferment puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique, qui sont les seuls résultats sensibles de la fermentation, on verra, en comparant la composition du sucre avec celle de l'alcool, que pour transformer le sucre en alcool, il faut lui enlever :

1 vol. de vapeur de carbone;

1 vol. de gaz oxygène ;

qui forment, en se combinant, 1 vol. de gaz carbonique.

« Si l'on réduit maintenant les volumes en poids, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit, pendant la fermentation, 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique, ou en nombres ronds, que le sucre se change par la fermentation en parties égales d'alcool et d'acide carbonique. »

« On s'efforça alors, dit M. Pasteur dans une note de son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, de mettre en rapport les données des expériences de Lavoisier avec les nombres théoriques de la lettre de Gay-Lussac, et l'on profita dans ce but d'une omission de son Mémoire relative à la densité de l'alcool qui figure au tableau résumé de ses résultats. Le poids de l'alcool trouvé par Lavoisier était trop élevé, il était facile, en le supposant mêlé d'eau dans une certaine proportion, de retomber sur les chiffres de Gay-Lussac ; mais on aurait dû remarquer que cette modification au poids de l'un des deux produits obtenus par Lavoisier dans la fermentation mettait en défaut l'équation même par laquelle cet illustre chimiste avait représenté le phénomène. Je n'aurais pas de peine à croire que Lavoisier ne connaissait pas l'alcool absolu d'aujourd'hui, mais c'est bien avec les nombres tels qu'il les donne que la somme des poids de l'acide carbonique et de l'alcool reproduisait le poids du sucre fermenté, et toucher à l'un des termes de l'équation, c'était nier implicitement son existence et la mettre par un autre côté en désaccord avec la théorie de Gay-Lussac. »

Quoi qu'il en soit, ces lignes de Gay-Lussac fixèrent l'opinion des chimistes jusqu'en 1828, époque à laquelle Dumas et Boullay firent voir que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. « Enfin, le point de vue qui découle de nos résultats, disent Dumas et Boullay dans leur *Mémoire sur les éthers composés*, semble jeter une vive lumière sur le phénomène de la fermentation alcoolique. Chacun sait combien cette singulière transformation du sucre a excité de recherches, et peu de personnes ignorent que M. Gay-Lussac est parvenu à représenter ses produits de la manière la plus simple et la plus élégante. D'après ce célèbre chimiste, le sucre serait représenté dans sa composition

par de l'alcool et de l'acide carbonique. La fermentation le ramènerait à cet état en déterminant la réunion de ses éléments sous cette nouvelle forme. Mais pour que cette hypothèse puisse être admise, il faut supposer que le sucre contient 4 ou 5 p. 100 de carbone qui n'agissent pas ou qui sont éliminés d'une manière inconnue ; car, on ne peut penser qu'il y ait erreur dans l'analyse du sucre. Les expériences faites par M. Gay-Lussac et Thénard, Berzélius, Th. de Saussure et par l'un de nous, s'accordent toutes trop bien pour que cette erreur ait le moindre degré de probabilité.

« La théorie de la fermentation établie par M. Gay-Lussac laisse donc quelque chose à souhaiter ; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on substitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le plus parfait se rétablit alors entre la théorie et l'expérience, ainsi qu'on peut s'en convaincre. En effet, d'après l'analyse de M. Berzélius, le sucre anhydre est formé de :

6 volumes vapeur de carbone
5 volumes hydrogène
$^1/_2$ volume oxygène

l'éther sulfurique contient :

4 volumes vapeur de carbone
5 volumes hydrogène
$^1/_2$ volume oxygène

il reste donc :

2 volumes vapeur de carbone
2 volumes oxygène

c'est-à-dire que le sucre peut être représenté par un volume de vapeur d'éther et deux volumes d'acide carbonique ; d'où il résulte que dans sa fermentation le volume de la vapeur d'éther doit prendre un volume de vapeur d'eau pour passer à l'état d'alcool. Si cela se passe ainsi, l'augmentation de poids doit être sensible et déterminable ; aussi nous proposons-nous d'examiner ce phénomène de nouveau avec l'attention qu'il mérite et le secours des méthodes analytiques qui ont manqué à Lavoisier et à M. Thénard lorsqu'ils s'en sont occupés.

« Qu'il nous soit permis, en attendant, de faire remarquer à quel point notre explication est fidèle aux données analytiques. La seule différence qui existe entre les nombres que nous admettons et ceux que M. Berzélius a trouvés porte sur l'hydrogène. Il y aurait dans le sucre, d'après-lui, 24 volumes de vapeur de carbone, 10 volumes d'oxygène et 21 volumes d'hydrogène. Nous n'en admettons que 20 de ce dernier corps, et en cela nous sommes appuyés par les recherches de MM. Gay-Lussac et Thénard, et par celles de beaucoup d'autres chimistes qui ont trouvé dans le sucre l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions pour faire de l'eau. Observons en outre que cette erreur d'un 21e sur l'hydrogène est sensiblement proportionnelle à celle que ce chimiste si exact avait fait dans son analyse de l'acide oxalique. Ces considérations peuvent justifier la correction que nous nous sommes permise, et elles ne sont point de trop quand il s'agit des analyses de M. Berzélius, analyses dont chaque jour la précision singulière

se vérifie, et qui forment une époque si important dans l'histoire de la chimie.

« Le sucre de raisin et l'amidon paraissent différer surtout du sucre de canne. en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool.

« En effet, d'après les analyses de M. Th. de Saussure, les sucres contiennent $C^6H^7O^{3\,1/2}$, que nous représentons par $H^6C^6O^3 + HO^{1/2}$, en regardant ce dernier atome d'eau comme de l'eau de cristallisation. Il reste alors :

$$H^6C^6O^3 = C^2O^2 + (H^4C^4 + H^2O)$$

C'est-à-dire que le sucre d'amidon est bien représenté par des volumes égaux d'acide carbonique et d'alcool.

« En admettant ce point de vue, le sucre de canne et celui d'amidon peuvent être considérés comme des carbonates d'hydrogène bi-carboné, différents seulement en ce que le premier contient deux fois moins d'eau de cristallisation que le second. »

Dumas et Boullay conclurent donc, ainsi qu'on vient de le voir dans le passage ci-dessus cité de leur Mémoire, que le sucre de canne ne peut fermenter qu'après s'être assimilé les éléments d'une molécule d'eau.

Traduits en équation chimique, les résultats de Gay-Lussac peuvent s'exprimer ainsi :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2$$

Cette équation en tant qu'expression numérique est exacte, mais il faut écrire le premier membre comme il suit :

$$C^{12}H^{11}O^{11} + HO = 2C^4H^6O^2 + 4CO^2.$$

Gay-Lussac avait fait en commun avec Thénard une analyse du sucre qui l'avait conduit à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; mais séduit par la simplicité de la réaction du dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique, il modifia les nombres trouvés de 2 à 3 pour 100 afin de rétablir l'accord entre les deux membres de son équation. Cette égalité est parfaite, sans apporter aucune modification aux nombres trouvés dans l'analyse, lorsqu'on fait intervenir dans la réaction une molécule d'eau, comme l'indiquèrent Dumas et Boullay.

En 1825, Desmazières observa au microscope la pellicule qui se forme à la surface de la bière, et reconnut qu'elle était formée d'une multitude de capsules hyalines, ovoïdes, pouvant, selon lui, se souder bout à bout pour former des tubes plus ou moins rameux, etc. Il reconnut de plus que ces globules sont doués de mouvements particuliers ; il est convaincu de leur vie animale et les range parmi les infusoires. Il est évident que, dans ses observations, Desmazières a confondu le mouvement Brownien avec un mouvement vital réel.

Cagniard de Latour, de 1835 à 1838, reprit l'étude microscopique de la levûre de bière, et arriva à des résultats d'une importance capitale.

« Il convenait donc, dit Cagniard de Latour dans son *Mémoire sur la fermentation vineuse* présenté à l'Académie des sciences le 12 juin 1837, de faire d'abord l'examen microscopique de la matière qui a la propriété de faire fermenter le

sucre; cet examen, comme on l'a vu par la lettre que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie le 27 avril 1835, m'a conduit à reconnaître que les grains dont elle se compose ont une forme globuleuse, d'où j'avais conclu que très probablement ces grains étaient organisés.

« Quelque attention que j'ai mise à observer ces globules, lesquels sont en général simples, diaphanes, sphériques ou très légèrement oblongs et à peu près incolores, je ne leur ai jamais vu exécuter de mouvements qui puissent être considérés comme signes extérieurs de volonté. D'un autre côté les globules de la levûre, ainsi que je le ferai remarquer bientôt, peuvent apparaître dans un liquide où l'on n'en voyait pas avant que la fermentation vineuse n'eût pris naissance. Or lorsque des corps de forme globuleuse, c'est-à-dire autres que des cristaux, viennent à se produire dans une liqueur muqueuse qui, avant de s'être altérée, ne laissait point découvrir de globules, et lorsque ces corps ne paraissent avoir aucun mouvement de locomotion, les micrographes considèrent ordinairement ces corps si simples comme des végétaux; c'est ce que M. Turpin a fait à l'égard des protosphéries qui s'étaient développées dans une production gélatineuse.

« On peut donc regarder comme fort probable que les globules de la levûre sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal; ces conjectures d'ailleurs, comme on le verra, semblent se confirmer par diverses observations qui vont être rapportées un plus loin.

« Mais ces plantes, si toutefois on peut donner ce nom à de simples vésicules, sont extrêmement petites; car parmi les globules de diverses dimensions dont se compose la levûre, le diamètre de ceux qui paraissent avoir atteint le dernier terme de leur développement ne depasse pas ordinairement un centième de millimètre; ils sont d'ailleurs au-dessous de cette grosseur pour la plupart, de sorte que dans un millimètre cube seulement de levûre en pâte ferme, il se trouve probablement un million de ces individus globuleux.

« Présumant que ces globules de la levûre devaient avoir la faculté de se reproduire, j'ai fait, pour m'éclairer à cet égard, divers essais. Les premiers exécutés très en petit ont échoué, mais il n'en a pas été de même de deux autres que j'ai faits, l'un sur une cuvée d'environ dix hectolitres de moût de porter, grâce à ce que M. Leperdriel, propriétaire de la brasserie anglaise située avenue de Neuilly, nº 19, a bien voulu m'en faciliter les moyens, et l'autre sur une plus petite quantité de moût semblable.

« De ces diverses observations, il résulte principalement : 1º Que les globules du levain, par l'effet du dégagement gazeux qu'ils occasionnent dans le moût de bière, s'élèvent à sa surface, et que beaucoup de ces globules restent engagés dans l'écume abondante produite par la fermentation, écume dans laquelle, à l'aide du microscope, on les distingue facilement à raison de l'espèce de brillant qui les caractérise; 2º que ces globules pendant leur action sur le moût de bière diminuent en volume, et par cette contraction émettent très probablement des séminules ou corps reproducteurs, puisqu'on ne tarde pas à découvrir dans ce moût des globules nouveaux, c'est-à-dire nébuleux ou si l'on veut moins visibles, quoique assez gros; ces globules qui ne s'apercevaient pas d'abord,

offrent cette particularité qu'ils paraissent avoir la faculté de se reproduire par bourgeons ou prolongement de leur propre tissu et de pouvoir ainsi former des globules multipliés, c'est à-dire soudés par deux, par trois et quelquefois en plus grand nombre, ce qui, comme on le voit, semble confirmer mon hypothèse que les globules de la levûre sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal.....

« Ayant examiné avec attention des échantillons de porter d'heure en heure, au fur et à mesure de leur extraction de la cuve, j'ai reconnu qu'au bout de la première heure, après la mise en levain, le moût contenait déjà des globules doubles, c'est-à-dire sur chacun desquels on apercevait un globule secondaire plus petit ; qu'un peu plus tard ce dernier paraissait avoir pris de l'accroissement, puisque chez plusieurs couples les deux globules avaient à peu près la même grosseur ; qu'enfin le quatrième échantillon n'offrait guère que des globules doubles. J'ajouterai que pour m'assurer que ces couples avaient leurs globules soudés et non simplement rapprochés, j'ai appliqué, à l'aide d'un petit poinçon, des chocs sur le verre recouvrant les globules placés sous le microscope, et que ces chocs, quoiqu'ils produisissent de grands ébranlements parmi les globules, n'en détruisaient point les soudures ; mais il paraîtrait que ces corps en devenant plus âgés se désunissent naturellement, puisque dans la levûre du commerce ils sont simples en général, ainsi que je l'ai fait déjà remarquer. Cette désunion ultérieure ne pouvant guère être attribuée qu'à une action vitale, éloigne, il me semble, l'idée que la formation des globules puisse être considérée comme un pur effet de cristallisation ou de coagulation albumineuse, d'autant que dans le cours de diverses fermentations que j'ai faites avec la levûre de bière, il s'est présenté des cas où l'on distinguait chez certains globules plusieurs granules, et quelquefois une tache ronde ou ovale, tantôt centrale et tantôt latérale, que, d'après la désunion dont il vient d'être question, on peut présumer une cicatricule ou marque ombilicale.

« J'ai supposé que la levûre, quoique azotée, appartient au règne végétal, en me fondant principalement sur ce que les globules dont elle se compose n'ont pas de mouvements locomotifs. A ce sujet, on m'a objecté que certains animaux étant privés de pareils mouvements, il semble permis de présumer que parmi les animalcules microscopiques il s'en trouve d'analogues, et que peut-être les globules du ferment sont de ce genre. Mais il paraît bien peu vraisemblable que la levûre appartienne au règne animal proprement dit, lorsqu'on considère, 1° que cette substance en agissant sur le sucre perd son azote, ainsi que l'a découvert il y a déjà très longtemps M. Thénard, et 2° que tous les végétaux à l'état rudimentaire donnent directement de l'ammoniaque à la distillation, que d'ailleurs la matière azotée peut en être éliminée entièrement et laisse alors isolé le tissu végétal.

« J'ajouterai qu'ayant suivi avec attention divers changements survenus dans du jus de groseilles blanches, qu'après avoir filtré j'avais enfermé dans un flacon rodé muni de son bouchon, j'ai aperçu dans le liquide, peu de jours après cette introduction, beaucoup d'animalcules même assez gros, mais qui, de très actifs qu'ils étaient d'abord, sont devenus languissants dès que la fermen-

tation vineuse eût pris naissance, et n'ont pas tardé à disparaître, ce qui éloigne encore l'idée que les globules du ferment puissent être du règne animal........

« Les globules du ferment sont susceptibles, à ce qu'il paraît, de pouvoir se développer très promptement; car un peu de moût de la cuvée dont j'ai parlé il y a peu d'instants, ayant été examiné au microscope huit heures après la mise en levain, présentait déjà dans le champ de l'instrument armé d'un grossissement de trois cents fois, quatre-vingts à cent globules, tandis qu'aussitôt après l'introduction du levain on n'en voyait moyennement que dix-huit.

« D'ailleurs, après que l'on eut recueilli toute la quantité de levûre que la cuvée de porter avait pu produire en fermentant, on a trouvé que cette quantité était à peu près sept fois le poids du levain introduit, ce qui s'accorde, comme on le voit, avec les résultats de mon examen microscopique.

« D'après la promptitude avec laquelle l'excédant de levûre a été obtenue, il y a tout lieu de croire que cet excédant est résulté principalement de la reproduction même des globules du levain, c'est-à-dire de ce que ces globules ont trouvé dans le liquide qui les contenait l'aliment propre à favoriser cette reproduction. Aucun brasseur n'ignore que le moût de bière produit ordinairement un poids de levûre supérieur à celui du ferment employé pour la mise en levain; mais on supposait que cette augmentation provenait principalement d'une précipitation d'albumine végétale que contenait le moût, et cette explication pouvait paraître d'autant mieux fondée que d'ordinaire le moût de porter et des bières fortes en général produit plus de levûre que celui de la bière ordinaire.

« Mais tandis que le moût de bière est un milieu dans lequel la reproduction des globules du ferment peut s'opérer très facilement, il n'en est pas de même, à ce qu'il paraît, des simples dissolutions de sucre, puisque la levûre, en agissant dans ces dissolutions, n'augmente pas de poids, et que d'ailleurs elle perd de son activité comme on le sait.

« Voulant me rendre compte de cet appauvrissement, j'ai examiné au microscope une levûre avec laquelle j'avais opéré successivement deux fermentations de sucre en vases fermés, et j'ai reconnu que cette levûre, qui d'ailleurs n'était plus qu'un ferment très médiocre, contenait une certaine quantité de détritus amorphes provenant sans doute de globules désorganisés, et que les globules dont la forme se distinguait encore avaient en général quelque chose de terne et des contours altérés; il paraîtrait donc que si la levûre, après avoir agi sur le sucre, est moins active, quoiqu'elle n'ait diminué que très peu de poids, c'est parce qu'elle contient moins de globules sains ou doués de vie, d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation que les globules du ferment détruisent l'équilibre des principes constituants du sucre, et amènent ainsi peu à peu sa conversion en alcool et acide carbonique; ajoutons que ces globules paraissent être du genre des végétaux qui ne périssent point par la privation d'eau, puisque la levûre séchée à l'air, même depuis longtemps, ne laisse pas de pouvoir être un très bon ferment, comme on le sait.

« M. Gay-Lussac, dans l'extrait de son Mémoire sur la fermentation, fait remarquer au sujet de la fermentation vineuse: qu'elle paraît être encore une des opérations les plus mystérieuses de la chimie, surtout parce qu'elle ne s'opère que successivement. On peut juger maintenant combien était juste la réflexion de ce savant, si d après mes recherches on est conduit à penser que la fermentation vineuse résulte d'un phénomène de végétation.

« Le même savant démontre par les résultats de diverses expériences, que l'oxygène exerce une grande influence sur le développement de la fermentation dans certains liquides, notamment le jus de raisin; mais que si cet oxygène est nécessaire pour la développer, il ne l'est pas pour qu'elle se continue. D'après cette découverte et diverses considérations, entre autres celle que la levure de bière peut produire la fermentation des matières sucrées sans l'influence de l'oxygène, M. Gay-Lussac émet l'opinion que le ferment pourrait être solide dans un grand nombre de substances, mais à un état particulier différent de celui de la levûre de bière.

« Dans la vue d'avoir quelques données sur la nature de cette différence, j'ai fait l'essai suivant dont les résultats, comme on va le voir, semblent démontrer que l'opinion de ce savant est fondée.

« Ainsi, j'ai conservé par son procédé pendant plus de quinze jours, au-dessus du mercure, du jus de raisin qu'à cet effet j'avais exprimé d'une grappe enfermée dans une cloche remplie de gaz hydrogène; au bout de ce temps, j'ai examiné au microscope un peu du dépôt qu'avait abandonné le jus, je l'ai trouvé à peu près amorphe; mais ayant fait un examen semblable après que, par l'introduction d'un peu d'oxygène sous la cloche, j'eus provoqué la fermentation vineuse du moût de raisin, j'ai trouvé dans le dépôt beaucoup de globules. On serait donc tenté de soupçonner 1° que les graines de ces petits végétaux forment une partie de la matière du dépôt; 2° qu'elles n'ont encore aucune germination lorsqu'elles sont enfermées dans les grains du raisin, et 3° que cette germination prend naissance dès qu'elles sont exposées à l'influence du gaz oxygène, et que c'est par ce commencement de développement qu'elles deviennent susceptibles d'agir comme la levûre de bière.....

« On sait, d'après M. Thénard, que les jus de fruits mûrs et en général les liqueurs qui éprouvent la fermentation vineuse, abandonnent des dépôts jouissant des mêmes propriétés que la levure. On sait encore qu'une dissolution de sucre à laquelle on a mêlé du blanc d'œuf, peut, moyennant une température d'environ 35 degrés soutenue pendant un certain temps, éprouver la fermentation vineuse et produire un dépôt de levûre.

« D'après ces analogies, j'ai pensé que de pareils dépôts devaient offrir sous le microscope les mêmes traces d'organisation que celles de la levûre de bière; j'ai en conséquence opéré diverses fermentations en vases clos, notamment sur le jus de groseilles, le jus de raisin, celui de prune, ainsi que sur une dissolution de sucre mêlé de blanc d'œuf, liquides qui avaient été filtrés avant d'être introduits dans leurs appareils respectifs, et en examinant au microscope les dépôts obtenus, j'ai reconnu que chacun de ces dépôts se composait en grande partie de globules analogues à ceux de la levûre de bière, résul-

tats qui, comme on le voit, s'accordent d'une manière remarquable avec les observations de M. Thénard.... » ·

En résumé l'examen microscopique de la levûre de bière a fourni à Cagniard de Latour les observations suivantes : « 1° la levûre de bière, ce ferment dont on fait tant usage, est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non une substance simplement organique ou chimique, comme on le supposait ; 2° ces corps paraissent appartenir au règne végétal et se régénérer de deux manières différentes ; 3° ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont en état de vie : d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation qu'ils dégagent de l'acide carbonique de cette dissolution et la convertissent en une liqueur spiritueuse. »

La découverte de Cagniard de Latour fut refaite presque en même temps, d'une manière indépendante, par le Dr Schwann à Iéna et par Kützing à Berlin. Elle fut confirmée par les observations de Quévenne, de Turpin, de Mitscherlich. Dès lors la levûre de bière fut considérée comme un amas de cellules organisées et vivantes.

L'opinion de Cagniard de Latour sur les causes de la fermentation trouva immédiatement en Liebig un puissant coutradicteur. Liebig revenant à l'idée dynamique de Stahl et de Willis, considère comme cause de la fermentation « la faculté que possède un corps en décomposition ou en combinaison, c'est-à-dire en action chimique, d'éveiller la même action dans un autre corps, qui se trouve en contact avec lui, ou de le rendre apte à subir l'altération qu'il éprouve lui-même. » Pour lui, le ferment est une substance excessivement altérable, qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même, en ébranlant par communication et désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible.

« Beaucoup de substances azotées, dit-il, qui constituent une partie des plantes et des animaux, subissent une altération progressive dès le moment qu'elles cessent d'appartenir à l'économie, et qu'on les met en contact avec l'eau et avec l'air ; elles entrent d'elles-mêmes en *érémacausie* (ἠρέμα, peu à peu, et καῦσις, combustion) ou en putréfaction. On ne peut mettre ni le sang ni les sucs végétaux en contact avec l'air sans leur faire éprouver de modification ; il y a absorption d'oxygène, l'érémacausie s'établit, et, par suite de celle-ci, la putréfaction.

« Il faut distinguer plusieurs périodes dans la putréfaction de ces subtances ; les combinaisons qui se forment dès le commencement disparaissent vers la fin de la métamorphose. Les produits qui prennent naissance en dernier sont l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'eau et un corps analogue à l'ulmine.

« À peu d'exceptions près, les subtances non azotées n'entrent pas d'elles-mêmes en putréfaction lorsqu'elles sont pures. Elles ne se métamorphosent qu'en tant qu'on les met en contact avec des corps déjà en putréfaction, ainsi avec des substances azotées. C'est ainsi qu'en introduisant dans de l'eau sucrée des *matières putréfiées*, telles que de la *chair musculaire*, de l'*urine*, de la *colle de poisson*, de l'*osmazome*, de l'*albumine*, du *fromage*, de la *glaïadine*, du *gluten*, de la *légumine*, du *sang*, on provoque la métamorphose, c'est-à-dire la putréfaction du sucre.

« Il existe un certain corps qui présente cette propriété plus que tout autre, auquel on a donné pour cette raison le nom de *ferment*. On le considère comme une combinaison chimique qui amène la décomposition de l'eau sucrée lorsqu'il se trouve en contact avec elle.

« On a comparé l'action qu'exerce ce corps à l'effet que produisent sur l'eau oxygénée l'argent et le platine, qui en occasionnent la décomposition sans éprouver eux-mêmes la moindre altération ; mais cette manière de voir n'est évidemment que l'expression du phénomène, elle ne nous apprend rien sur la cause qui le provoque

« Le ferment se produit par suite d'une métamorphose, qui s'opère dans les sucs végétaux sucrés au contact de l'air, et qui se développe jusqu'à un certain degré lorsque l'accès de l'air est intercepté. Il renferme tout l'azote des substances azotées contenues dans les sucs végétaux, connues sous le nom d'albumine végétale ou de gluten ; il est donc le résultat d'une certaine altération que ces matières ont subie. Dans la plupart des cas il présente la même nature.

« Lorsqu'on consulte les expériences nombreuses et importantes qui ont été faites sur ce corps par MM. Thénard, Colin et d'autres savants, on observe que c'est une substance excessivement altérable, qui se trouve dans une métamorphose continue, soit en putréfaction, soit en érémacausie ou en fermentation, ou enfin dans une décomposition quelconque....

« M. Thénard a obtenu de 100 parties de sucre de canne 57,5 parties d'alcool de 39° Baumé, correspondant à 52,62 parties d'alcool absolu.

100 parties de sucre ont donc donné :

	51,27	acide carbonique
	52,62	alcool
Ensemble. . .	103,89	

« Ainsi, dans l'alcool et l'acide carbonique on retrouve, aussi exactement que possible, le carbone du sucre. L'analyse du sucre de canne a prouvé d'une manière irrécusable que ce dernier renferme les éléments de 4 atomes d'acide carbonique, de 2 atomes d'éther et de 1 atome d'eau.

« En examinant la composition des produits de la fermentation du sucre, on trouve que l'alcool renferme $^2/_3$, l'acide carbonique $^1/_3$ du carbone du sucre ; mais ces produit renferment, en outre, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de plus que le sucre ; il est donc évident que les éléments d'un atome d'eau ont pris part à la métamorphose.

« D'après la quantité de base dont le sucre s'empare pour s'y combiner, et la composition de l'acide saccharique, produit de l'oxydation de sucre par l'acide nitrique, on a tout lieu de croire qu'un atome de sucre renferme 12 équivalents de carbone. Aucun de ces atomes de carbone ne s'y trouve sous forme d'acide carbonique ; car on obtient toute la quantité de carbone à l'état d'acide oxalique, lorsqu'on traite le sucre par le permanganate de potasse, et il est impossible de changer, au moyen d'une matière oxydante, de l'acide carbonique en acide oxalique. L'hydrogène ne se trouve pas dans le sucre sous forme d'éther ; car en le traitant par des acides, principalement par de l'acide hydrochlorique

concentré, on en retire de l'eau et un charbon brun de l'aspect du pourri, et l'on sait qu'aucune combinaison éthérée n'éprouve ce genre de décomposition.

« Le sucre ne renferme donc ni de l'acide carbonique tout formé, ni de l'alcool ou de l'éther, ni aucun autre des produits nombreux qui naissent sous l'influence de certains agents étrangers. D'après sa manière de se comporter, il faut le considérer comme une molécule complexe, qui peut se dédoubler en acide carbonique et alcool par suite d'un nouveau groupement de ses éléments.

« Les éléments du ferment ne prennent donc aucune part à la formation des produits que donne le sucre par la fermentation, ainsi que l'expérience l'a prouvé. Il se fait tout simplement une scission dans une molécule complexe, analogue à celle qui a lieu par l'action de la chaleur sur les substances organiques, avec la différence toutefois que la fermentation s'opère au sein même de l'eau, et que les éléments de celle-ci s'assimilent aux produits formés. Pendant la fermentation du sucre, le ferment a éprouvé une altération non moins sensible, et la quantité en a diminué. Lorsqu'on introduit la partie insoluble, qui reste, après que la fermentation s'est accomplie, dans une autre portion d'eau sucrée, la quantité de ferment diminue encore par cette nouvelle action. Enfin le résidu insoluble, que l'on trouve après cette seconde fermentation, n'exerce plus aucun effet sur une nouvelle portion d'eau sucrée.....

« La forme et la nature de ces précipités insolubles a suggéré à plusieurs physiologistes des vues fort singulières sur la nature de la fermentation. En effet, lorsqu'on examine au microscope de la levure de bière ou de vin délayée dans l'eau, on observe des globules diaphanes et aplaties, qui se trouvent souvent réunis sous forme de chapelets, et présentent ainsi de véritables végétation ; d'autres leur ont trouvé de la ressemblance avec certains infusoires. Ce serait certes un phénomène fort extraordinaire que le gluten et l'albumine, qui n'ont jamais été observés à l'état cristallisé, pussent prendre une forme géométrique en s'altérant dans l'acte de la fermentation du moût de bière et des sucs végétaux. Mais ceci n'a pas lieu ; ces substances se séparent, au contraire, comme toutes celles qui ne présentent pas de texture cristalline, sous forme de globules nageant isolément en s'attachant les uns aux autres. L'aspect qu'ils présentent dans ce cas a conduit certains savants à voir dans le ferment des êtres organisés vivants, des plantes ou des animalcules qui, pour se développer, s'assimilent les éléments du sucre et les rendent comme excréments sous forme d'acide carbonique et d'alcool ; c'est de cette manière qu'ils expliquent la décomposition du sucre et l'augmentation de la masse du ferment dans la fermentation du moût de bière.

« Cette hypothèse se détruit d'elle-même : dans l'eau sucrée pure la soit-disant semence disparaît avec les plantes pendant la fermentation ; la fermentation s'opère, le sucre se décompose en même temps que le ferment, sans que l'on puisse remarquer la naissance ou la reproduction de la semence des plantes ou des animalcules, que ces savants envisagent comme les agents du phénomène.

« Lorsque des matières animales se trouvent en putréfaction, leurs éléments se trouvent dans un conflit continuel, dans un état d'équilibre détruit qui se

varie et se modifie sous l'influence des forces les plus faibles, de matières étrangères, d'affinités étrangères et de la chaleur. Dans un tel état la matière semble présenter le sol le plus fertile pour le développement des espèces les plus inférieures de l'échelle animale, dont les œufs, comme on sait, se répandent partout d'une manière inconcevable ; elles grandissent dans ces matières putrescentes et se multiplient par myriades, en s'assimilant les nouveaux produits formés par la putréfaction. »

En résumé, pour Liebig, la levûre n'est pas organisée. La cause qui engendre la fermentation n'est autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres matières dans lesquelles les éléments sont maintenus avec une très faible affinité. La levûre de bière et, en général, toutes les matières animales et végétales en putréfaction reportent sur d'autres corps l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent elles-mêmes ; le mouvement qui, par la perturbation de l'équilibre, s'imprime à leurs propres éléments se communique également aux éléments des corps qui se trouvent en contact avec elles.

Liebig développa ses opinions dans la plupart de ses ouvrages avec une persistance et une conviction qui les firent triompher peu à peu. Elles furent admises en Allemagne et en France. MM. Frémy et Boutron les appliquèrent à la fermentation lactique en les modifiant cependant légèrement.

Suivant ces deux chimistes, dans les matières capables d'agir comme ferment, le caractère de fermentation varie avec le degré de fermentation de la substance ; elle est à diverses époques de sa décomposition, ferment alcoolique, ferment lactique...... suivant l'état plus ou moins avancé de son altération.

Berzélius, tout en traitant l'organisation de la levûre de bière de rêverie poético-scientifique, n'adopta pas la doctrine de Liebig. Il ne voyait dans la fermentation qu'une action de contact, due à la *force catalytique*, et dans la levûre qu'un principe amorphe. « Il serait possible, dit-il, que la fermentation vineuse reposât sur le développement des forces d'une nature peu commune, et analogue à l'effet qu'exerce la platine en éponge sur le gaz hydrogène, à l'action décomposante qu'exercent les métaux nobles et leurs oxydes sur le suroxyde hydrique. Aussi les expériences nombreuses sur la fermentation n'ont elles jamais donné de résultats positifs..... La levûre n'est qu'un produit chimique qui se précipite dans la fermentation de la bière et qui prend la forme ordinaire des précipités non cristallins, même inorganiques, de petites boules qui se groupent les unes à la suite des autres en forme d'une chaîne de perles. » Il dit ailleurs : « Il est clair que lorsque des produits de corps organisés se décomposent dans l'eau et que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières doivent affecter une forme, et que, comme plusieurs d'entre elles n'affectent pas de formes géométriques régulières, il doit en résulter d'autres formes dépendantes de la nature de ces corps qui influent aussi dans la nature vivante à l'égard de la détermination de ces formes, d'où il est tout naturel qu'elles imitent les formes les plus simples des productions de la vie végétale. Cependant la forme seule ne constitue pas encore la vie. »

Mitscherlich, tout en admettant la nature organisée de la levûre de bière, se

rallia aux idées de Berzélius sur la manière d'agir de la levûre vis-à-vis du sucre. On n'a besoin, dit-il, dans son *Mémoire sur l'affinité chimique* (1843), que d'un pour cent de globules de ferment pour opérer la transformation complète du sucre en alcool et acide carbonique, et quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation ; ils ne la déterminent plus quand on les détruit. En la mettant en contact avec des corps qui ont la propriété d'arrêter la fermentation, on les voit se contracter à l'instant même où ceux-ci les touchent quand on les examine au microscope. Les globules de ferment se comportent donc, vis à-vis du sucre ou vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent les éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, absolument comme l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée. Les naturalistes qui se sont occupés de l'étude des êtres les plus simples, déclarent que les globules de ferment doivent se ranger parmi ceux-ci ; et, en effet, en considérant leur génération et leur développement, on ne saurait tirer d'autre conclusion. Ils commencent toujours par se former dans les jus fermentescibles des plantes avant que la fermentation ne s'y établisse. »

Dès 1843, Dumas, au contraire, se prononça nettement, dans son *Traité de chimie*, sur les causes de la fermentation ; il regarde celle-ci comme corrélative de la vie d'un être organisé. « Dans les réactions chimiques ordinaires, dit-il, nous voyons un corps s'unir à un autre corps pour former un composé nouveau ; ou bien un corps en déplacer un autre d'une combinaison où il prend sa place en vertu d'une affinité supérieure. Nous expliquons et nous prévoyons les faits, par l'intervention de cette force moléculaire qui préside à toutes les réactions chimiques, de cette affinité qui unit entre elles les molécules des corps différents.

« De même, dans les phénomènes ordinaires de décomposition, nous voyons intervenir tantôt la chaleur, tantôt la lumière, tantôt l'électricité, forces dont l'essence nous échappe, sans doute, mais dont l'effet bien connu tend à séparer les molécules des corps les unes des autres dans des cas bien déterminés.

« La fermentation, au contraire, ne s'explique ni par les lois connues de l'affinité chimique, ni par l'intervention des forces telles que l'électricité, la lumière ou la chaleur, à qui la chimie a si souvent recours.

« L'objet de la fermentation est évident : c'est un artifice à l'aide duquel la nature dédouble les matières organiques complexes, pour les ramener à des formes plus simples qui les conduisent vers la constitution habituelle des composés de la nature minérale.

« Quand on envisage d'un certain point de vue l'ensemble des matières organiques, on voit que les végétaux verts tendent sans cesse, sous l'influence de la lumière, à créer des matières organiques de plus en plus complexes, au moyen des éléments de la nature minérale. Les animaux, au contraire, détruisent les matières organiques et les ramènent sans cesse vers des formes qui tendent à les faire rentrer dans le domaine de la nature minérale, en même temps qu'ils mettent à profit pour leurs besoins les forces qui maintenaient l'état de combinaison de ces matières.

« Les fermentations sont toujours des phénomènes du même ordre que ceux qui caractérisent l'accomplissement régulier des actes de la vie animale.

« Elles prennent des matières organiques complexes ; elles les défont brusquement ou peu à peu, et elles les ramènent en les dédoublant à l'état inorganique.

« A la vérité, il faut souvent plusieurs fermentations successives pour produire l'effet total ; mais la tendance générale du phénomène se manifeste toujours dans chacune d'elles de la manière la plus évidente.

« Le ferment nous apparaît donc comme un être organisé qui absorbe à son profit la force au moyen de laquelle étaient unies les particules du corps qui éprouve la fermentation ; il consomme cette force et se l'approprie. Les particules du corps désunies se séparent en produits plus simples.

« Le rôle que joue le ferment, tous les animaux le jouent; on le retrouve même dans toutes les parties des plantes qui ne sont pas vertes. Tous ces êtres ou tous ces organes consomment des matières organiques, les dédoublent et les ramènent vers les formes plus simples de la chimie minérale.

« Tous ces caractères se reproduisent à un degré égal dans la fermentation alcoolique, type ordinaire des fermentations, et dans la fermentation putride, phénomène que les chimistes ont voulu dans ces dernières années en séparer, mais que l'instinct des anciens en avait rapproché à si juste titre.

« Ainsi, dans toute fermentation apparaît comme agent principal une matière azotée, organisée, qui semble vivre et se développer.

« Et comme matériaux, une ou plusieurs substances organiques complexes qui, se dédoublant, se transforment de la sorte en produits plus simples et plus rapprochés des formes de la chimie minérale.

« Pour compléter l'analogie entre les ferments et les animaux, on doit ajouter que, de même qu'il faut aux animaux pour vivre et se développer une nourriture formée de matières animales, de même tous les ferments exigent, pour se développer, une nourriture formée aussi de ces mêmes matières animales dont les animaux se nourrissent.

« Dès qu'un ferment trouve réunies les conditions de son existence, c'est-à-dire une matière organique à décomposer, et celle de son développement, c'est-à-dire une matière organisée ou organisable à s'assimiler, ce ferment semble donc agir et se développer comme le ferait une suite de générations d'êtres organisés quelconques.

« Comme tous les liquides de l'économie animale ou végétale présentent réunies les conditions que nous venons d'exprimer, les effets résultant de l'action des ferments pendant la vie ou après la mort des êtres organisés doivent être immenses, et ils le sont en effet.

« Combien de maladies qui résultent de l'introduction fortuite d'un ferment dans le sang, et qui ne sait que ces maladies sont graves, sinon presque toujours mortelles. On comprend sans peine l'épouvantable désordre qui doit résulter pour l'économie de l'envahissement soudain d'un liquide important par des myriades d'êtres microscopiques, se multipliant à l'infini aux dépens de la matière animale qu'ils décomposent. C'est ainsi qu'agissent les résorptions purulentes, les piqûres anatomiques et tant d'autres inoculations de matières animales affectées d'une fermentation et pouvant la développer et l'étendre à d'autres matières saines. »

Gerhardt, dans son beau *Traité de chimie organique* (1856), soutint et développa les idées de Liebig. « Les phénomènes de fermentation et de putréfaction ont cela de remarquable que non seulement les matières azotées, fort altérables, s'y détruisent, mais encore qu'elles entraînent la décomposition de beaucoup d'autres substances qui, seules, résisteraient parfaitement. Ainsi, l'eau sucrée pure se conserve indéfiniment sans altération ; mais lorsqu'elle est mélangée avec des matières albuminoïdes en voie de décomposition (par exemple, avec de la levûre de bière), les molécules du sucre fermentent, c'est-à-dire qu'elles subissent de leur côté une transformation ayant pour effet la production de l'alcool et de l'acide carbonique ; le sucre se détruit donc en même temps que la matière azotée. Il en est de même de la cellulose qui compose la fibre végétale ; dépouillée de toutes les substances étrangères, elle est parfaitement inaltérable à l'air ; mais telle qu'elle se trouve dans les parties végétales où elle est imprégnée de matières azotées, elle est susceptible de se pourrir au contact de l'air et de l'humidité, c'est-à-dire d'éprouver une combustion lente.

« D'après cela, il faut, dans les décompositions dites spontanées, distinguer le ferment ou l'agent qui les provoque par l'effet de sa propre altération, et la substance fermentescible ou putréfiable qui éprouve une transformation par son contact avec le ferment. Cette transmission de l'état de décomposition n'est pas provoquée par l'affinité des éléments du ferment pour les éléments de la substance en contact avec lui, comme dans les réactions chimiques ordinaires ; dans la fermentation du sucre, par exemple, la somme des produits (alcool et acide carbonique) représente exactement la somme des éléments du sucre.

« Quelques chimistes, Berzélius entre autres, expliquent cette circonstance en attribuant au ferment une vertu particulière, une *force catalytique*, qui le rendrait apte à agir par sa seule présence, par son seul contact, et sans l'intervention de ses éléments dans la composition des produits de métamorphose de la substance fermentescible. Cette explication, évidemment, n'en est pas une ; car tous les corps, pour réagir, ont besoin d'être en contact ; et si, dans les fermentations, les éléments du ferment, par leur contact, ne se combinent pas avec les éléments de la substance fermentescible, ce n'est pas expliquer ce phénomène que de l'appeler catalytique, ce n'est que remplacer un nom de la langue vulgaire par un mot grec : on ne voit pas ce que la science peut y gagner.

« M. Liebig explique ce phénomène d'une manière beaucoup plus rationnelle. Selon ce chimiste, toute substance qui se décompose ou qui se combine se trouve dans un état de mouvement, ses molécules sont dans un état d'ébranlement ; or, puisque le frottement, le choc, l'ébranlement mécanique, suffisent déjà pour provoquer la décomposition de beaucoup de corps (acide chloreux, chlorure d'azote, argent fulminant), à plus forte raison une décomposition chimique, où l'ébranlement moléculaire est plus intime, peut-elle exercer de semblables effets sur certaines substances. On connaît d'ailleurs des corps qui, seuls, ne se décomposent pas sous certaines influences, mais qui s'attaquent s'ils se trouvent en contact avec d'autres corps incapables de résister à celles-ci. Ainsi le platine seul ne se dissout pas dans l'acide nitrique, mais, allié à l'argent, il en est aisément dissous ; le cuivre pur n'est pas attaqué par l'acide sul-

furique, mais il s'y dissout s'il se trouve allié à du zinc, etc. Suivant M. Liebig, il en est de même des ferments et des substances fermentescibles ; le sucre, qui ne s'altère pas tout seul, s'altère, c'est-à-dire fermente, lorsqu'il est en contact avec une matière azotée en voie d'altération, avec un ferment. Toute substance azotée peut agir comme ferment, lorsqu'elle est capable d'être influencée par l'air et de communiquer son ébranlement moléculaire à d'autres matières qui se trouvent en contact avec elle. L'oxygène de l'air est donc le *primum movens* des fermentations ; il suffit qu'il donne la première impulsion, pour que l'ébranlement moléculaire se communique, non seulement à toutes les parties de la substance azotée attaquée par lui, mais encore à d'autres matières qui se trouvent en contact avec cette substance azotée ; celle-ci peut même continuer de s'altérer à l'abri de l'air, pourvu qu'elle y ait d'abord été exposée le temps nécessaire à une altération commençante, à une manifestation du mouvement.

« Parmi les substances azotées, les substances albuminoïdes se distinguent surtout par leur aptitude à remplir le rôle de ferments ; c'est à elles que la lie de vin, la levûre de bière, la diastase, le fromage, le sang, la chair musculaire, le blanc des amandes (synaptase, émulsine), doivent la propriété d'exciter la fermentation ou la putréfaction dans d'autres substances. Tous ces ferments commencent par s'altérer au contact de l'air, puis, quand la décomposition s'est établie, elle se continue sans le secours de cet agent et se communique à d'autres substances. C'est ce qui explique les altérations si promptes qu'une petite quantité d'une matière en fermentation ou en putréfaction provoque dans des substances entièrement saines ; on comprend ainsi l'effet de la levûre de bière sur l'eau sucrée, du lait aigri sur le lait frais, des résorptions purulentes sur le sang, des piqûres anatomiques et de tant d'autres inoculations de matières animales affectées d'une fermentation et pouvant se développer dans d'autres matières.

« A proprement parler, un ferment n'est donc pas une substance *sui generis ;* c'est tout corps qui est dans un état de décomposition, et qui par son contact avec un autre y provoque des métamorphoses chimiques. Un même ferment, en passant par plusieurs degrés de décomposition, peut réagir différemment suivant l'état d'altération où il se trouve (Boutron et Frémy). C'est ainsi que la diastase, qui peut transformer l'amidon en dextrine et en glucose, devient propre à produire de l'acide lactique quand elle a été exposée pendant quelque temps à l'air humide......

« Les ferments sont toujours dépourvus de forme géométrique ; comment, d'ailleurs, seraient-ils capables de prendre une forme régulière et de cristalliser, leurs éléments se trouvant dans un état de conflit, dans un état de transposition continuelle ?

« Lorsqu'on examine la levûre de bière au microscope, on la trouve entièrement formée de globules ou de corpuscules ovoïdes de $^1/_{100}$ de millimètre de diamètre ; souvent leur pourtour semble garni de petits appendices ; dès que la fermentation est en train, les globules s'agitent en tous sens, et, si la substance soumise à la fermentation est mêlée d'une matière albuminoïde, ils deviennent plus volumineux et semblent s'accroître par des appendices latéraux. Ce phé-

nomène a conduit plusieurs savants à considérer la levûre comme un être organisé : Desmazières en fait un animalcule monade, le *Mycoderma cerevisiæ;* suivant Cagniard-Latour, Turpin, Schwann, Mitscherlich, etc., elle serait une espèce de végétal, un champignon se développant dans la fermentation par voie de bourgeonnement. M. Mitscherlich distingue, dans les globules de levûre, une partie tégumentaire solide et une partie interne liquide ; il pense que les globules se multiplient de telle sorte que le tégument de chaque individu crève, pour livrer passage au contenu, qui se constitue à son tour en un nouveau globule. En effet, lorsqu'on examine au microscope un globule de levûre déposé dans de l'extrait de malt, on remarque au bout de quelque temps, sur la paroi du globule, une espèce de gonflement qui, formant d'abord un petit point presque imperceptible, produit peu à peu un globule semblable au globule primitif; puis ce nouveau globule en engendre un autre, et ainsi de suite, de manière qu'au bout de quelques jours on en trouve un très grand nombre, ordinairement réunis sous forme de chapelet. La levûre semble donc se développer et se multiplier comme le ferait une série de générations d'êtres organisés.

« Mais le mouvement et le développement des globules de la levûre n'est pas un phénomène vital ; on aperçoit un mouvement semblable dans tous les liquides qui tiennent un corps solide en suspension pendant qu'ils éprouvent eux-mêmes une réaction chimique; et l'accroissement de volume n'est aussi qu'apparent, par suite du contact immédiat des globules déjà formés avec le liquide qui contient la matière nécessaire à la production de nouveaux globules. Il est naturel que cette production de nouvelle levûre se fasse, non à distance des globules déjà formés, mais au contact immédiat, cette intimité de contact étant précisément indispensable pour qu'une matière qui se trouve dans un état d'altération opère la décomposition d'une autre matière.

« D'ailleurs les ferments n'ont pas toujours les caractères de la levûre de bière ; ils peuvent même être liquides ou en dissolution (comme, par exemple, la diastase), et ils ne se multiplient que dans les matières qui en renferment les éléments nécessaires. Dans le moût de bière on observe une génération de nouvelle levûre, parce qu'il renferme des matières albuminoïdes qui s'y transforment peu à peu, tandis que l'eau sucrée pure, mise en fermentation avec de la levûre, n'en engendre pas de nouvelle.

« Sans doute on observe fréquemment, dans les matières putrides, des infusoires ou des moisissures ; mais la présence de ces êtres microscopiques est entièrement fortuite, et s'explique si l'on songe que l'eau la plus pure n'en est jamais exempte, à moins d'être portée à une température qui en détruise les germes et d'être entièrement préservée du contact de l'air qui les y apporte. Il est naturel d'ailleurs que les infusoires se multiplient dans les matières en putréfaction, puisque celles-ci, en se décomposant, fournissent précisément les matériaux nécessaires à l'entretien des plantes et des animaux placés au bas de l'échelle. La présence des insectes et des vers dans une substance putride en hâte naturellement aussi la décomposition, parce que ces êtres y déposent leurs propres excréments, c'est-à-dire des matières en décomposition, des ferments dont l'activité vient s'ajouter aux influences déjà agissantes.

« Dans tous les cas, les êtres organisés ne sont jamais les causes déterminantes des fermentations ou des putréfactions ; des infusoires, des vers, des moisissures ou des champignons s'y développent lorsque des germes, déjà contenus dans les matières avant la décomposition ou apportés du dehors pendant qu'elle s'opère, trouvent un terrain favorable à leur développement.

« Plusieurs savants sont d'une opinion contraire. Schwann et quelques autres physiologistes admettent que les décompositions spontanées des matières végétales ou animales sont déterminées par certains germes qui, d'abord répandus dans l'atmosphère, et se déposant ensuite dans ces matières, s'y développent à leurs dépens et provoquent ainsi leur altération ; les germes, et non l'oxygène de l'air, seraient donc le *primum movens* des phénomènes de fermentation et de putréfaction.

« Cette opinion se fonde sur les faits suivants : lorsqu'on chauffe un ballon contenant de la viande et de l'eau, de manière à chasser tout l'air par l'ébullition, et qu'on n'y fait ensuite arriver que de l'air obligé de traverser d'abord un tube chauffé au rouge, la viande ne se putréfie pas, mais elle se conserve parfaitement pendant quelques semaines, même par les chaleurs de l'été. On obtient le même résultat avec le moût de raisin, qui ne fermente pas dans ces conditions. Il ne se produit dans ces circonstances ni infusoires, ni moisissures (Schwann, Ure, Helmholtz).

« On a fait des expériences semblables en tamisant l'air à travers du coton (Schrœder et Durch). Le moût de bière se conserve pendant plusieurs semaines, en été, si on n'y fait arriver que de l'air ainsi tamisé ; il en est de même du bouillon et de la viande récemment bouillie dans l'eau.

« Mais aux faits précédents on peut opposer ceux-ci : le lait récemment bouilli se coagule, s'aigrit et se putréfie tout aussi bien dans l'air tamisé que dans l'air non tamisé. La viande seule, non trempée dans l'eau, mais simplement chauffée au bain-marie, ne se conserve pas non plus dans l'air tamisé ; seulement, lorsque la putréfaction du lait ou de la viande a lieu dans l'air tamisé, on ne découvre parmi les produits de la putréfaction ni infusoires, ni moisissures.

« Il est évident, d'après cela, que c'est bien l'air qui apporte et dépose dans les matières en putréfaction les germes des êtres organisés, mais il n'en est pas moins certain que ceux-ci ne sont pas la cause première de la décomposition, puisqu'elle peut s'effectuer sans leurs concours. Si, dans les premières expériences, l'air calciné ou tamisé s'est montré beaucoup moins actif que l'air non soumis à ce traitement, c'est que la chaleur rouge ou le tamisage enlève à l'air non seulement les germes des infusoires et des moisissures, mais encore les débris des matières en décomposition qui y sont suspendues, c'est-à-dire les ferments dont l'activité viendrait s'ajouter à celle de l'oxygène de l'air. »

« A mon sens, dit M. Pasteur, voici surtout la cause du succès graduel que les idées de M. Liebig ont acquis auprès des chimistes. Depuis vingt ans on a découvert un grand nombre de phénomènes que l'on range à côté de la fermentation alcoolique proprement dite, et dans lesquels il a paru impossible de reconnaître l'existence de végétation cryptogamiques particulières, mais dans toutes il y avait une matière, ayant eu vie, en voie d'altération. Et, par exemple, qu'on

place du sucre dissous additionné de craie avec une matière animale azotée quelconque, le caséum, le gluten, la fibrine, la gélatine. la présure, une membrane animale ...., on voit peu à peu le sucre devenir acide lactique. Or ces matières animales sont de structure, de nature, de formes très diverses, et l'effet définitif sur le sucre est le même. Il n'y a qu'une chose qui paraît être semblable dans ces matières azotées, c'est leur décomposition graduelle. La corrélation se montre donc entre la transformation du sucre en acide lactique et une altération, un mouvement de décomposition......

« C'est ainsi que l'idée de Cagniard de Latour qui avait eu d'abord un certain crédit fut abandonnée peu à peu. On ne contestait pas, beaucoup de personnes du moins, que la levûre de bière fût organisée, mais on croyait qu'elle se détruisait en partie par la fermentation, comme l'avait dit M. Thénard, et que, ressemblant à cela à toutes les autres matières azotées jouant le rôle de ferment, c'était à cette propriété qu'elle devait son action sur le sucre. Telle est la pensée de M. Liebig. »

M. Berthelot, dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse*, considère la fermentation comme le produit de l'action d'une substance élaborée par les organismes ferments, comparant en cela les fermentations alcoolique et lactique, à la conversion de l'amidon en dextrine et en sucre sous l'influence de la diastase (ferment soluble non organisé).

D'après les expériences de ce savant chimiste, toute matière azotée analogue à l'albumine peut jouer le rôle de ferment alcoolique, si l'on se place dans des circonstances convenables, sans qu'il se développe nécessairement des globules de levûre.

Si l'on abandonne à elle-même une dissolution sucrée contenant une matière azotée d'origine animale (albumine, gluten, fibrine, gélatine, etc.), le sucre entre peu à peu en fermentation alcoolique, suivant les expériences de Colin ; mais au lieu de disparaître dans l'espace de quelques heures comme dans le cas de levûre, il exige pour se détruire quelques semaines ou même quelques mois. D'ailleurs une portion du sucre échappe à la réaction, restant intacte, en subissant des altérations d'un autre ordre. La matière azotée elle-même se décompose autrement qu'elle ne le ferait en présence de l'eau seule ; elle se détruit sans pourrir. L'influence de la matière sucrée et de la matière azotée est donc ici réciproque.

Ceci posé, il est nécessaire d'envisager deux cas essentiellement distincts ; ou bien la fermentation a lieu avec le concours de l'air, ou bien l'air est exclu pendant le cours des expériences. Dans le premier cas, le liquide se remplit de globules de levûre de bière en même temps que la fermentation se développe, et il semble que ces globules sont nécessaires à l'accomplissement de la fermentation alcoolique. Si, au contraire, on abandonne le sucre de canne ou la glucose dans une étuve avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, en excluant l'air atmosphérique, on voit se développer la fermentation alcoolique, et cependant, *à aucun moment de l'expérience les globules de levûre ne se manifestent*. On rend ces résultats plus manifestes en employant la gélatine et en opérant uniquement avec des liquides limpides et des substances solubles.

Ainsi, un mélange de 1 p. de gélatine, 10 p. de glucose, 5 p. de bicarbonate

de soude et 100 p. d'eau, privé d'air par un courant d'acide carbonique et maintenu à 40°, entre en fermentation au bout de quelques semaines et donne une proportion considérable d'alcool. En même temps il se forme un léger dépôt insoluble constitué par de fines granulations moléculaires amorphes. D'après ces faits, les globules de levûre ne sont point nécessaires pour provoquer la formation de l'alcool ; le même effet pouvant être produit soit avec leur concours, soit sans leur concours, on doit recourir, suivant M. Berthelot, à une interprétation plus générale. (Berthelot, *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, 1857).

Il nous faut maintenant revenir sur les produits de la fermentation alcoolique. Nous avons vu que Dumas et Boullay indiquèrent que le sucre de canne ne peut fermenter sans assimiler les éléments d'une molécule d'eau. En 1838, Dubrunfaut alla plus loin, et reconnut expérimentalement que le sucre de canne, avant de fermenter, se transformait en sucre incristallisable. Lavoisier avait constaté la présence, dans les produits de la fermentation alcoolique, d'une petite quantité d'un acide organique, fait confirmé ensuite par Thénard et par tous les observateurs qui se sont occupés de cette fermentation. Lavoisier croyait que cet acide était l'acide acétique ; ensuite on pensa que c'était de l'acide lactique.

En 1856, Dubrunfaut, en dosant l'acide carbonique dégagé par la fermentation observa qu'on ne peut faire expérimentalement l'équation des sucres fermentescibles avec de l'alcool et de l'acide carbonique seuls.

Enfin, en 1860, M. Pasteur, dans son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, démontra par une série de recherches d'un haut intérêt et par des expériences indiscutables : 1° que dans toute fermentation alcoolique il se forme, outre l'alcool et l'acide carbonique, termes principaux, de la glycérine et de l'acide succinique ; 2° que la glycérine et l'acide succinique sont produits aux dépens des éléments du sucre et que la levûre n'y prend aucune part (1) ; 3° qu'en outre le sucre cède une certaine portion de sa substance à la levûre nouvelle qui se développe ; 4° que l'acide lactique, dont on avait observé la production en quantités variables dans la fermentation alcoolique, est le résultat d'une fermentation spéciale, différente de la fermentation alcoolique et marchant parallèlement avec elle.

« On peut, dit M. Pasteur, par des moyens très divers, mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation. L'un des plus simples consiste à évaporer le liquide fermenté après l'avoir filtré pour séparer la levûre. Le résidu est traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonne ensuite dans un verre à une évaporation spontanée. Le lendemain, toutes les parois sont couvertes de cristaux d'acide succinique. Au fond se trouve un sirop rempli de pareils cristaux et formé à peu près exclusivement par de la glycérine saturée d'acide succinique. L'éther dissout toujours partiellement la glycérine dans ces conditions....

« Quant à la glycérine, on opère à peu près comme il vient d'être dit ; seule-

(1) L'acide succinique avait été observé dans les liquides fermentés, avant M. Pasteur, par le Dr Schmidt, de Dorpat, ainsi que par Schuntz, dans la fermentation du sucre au moyen de la garance. Mais ces faits avaient passé inaperçus et étaient oubliés au moment où M. Pasteur reprit la question.

ment, au lieu de reprendre le résidu de l'évaporation du liquide fermenté par l'éther, on se sert d'éther mêlé d'alcool. Ce mélange dissout l'acide succinique et la glycérine, et laisse des matières extractives azotées. On évapore, on sature par l'eau de chaux, on évapore de nouveau à siccité et on reprend par le même mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que la glycérine sans toucher au succinate de chaux. »

Voici comment M. Pasteur dose la glycérine et l'acide succinique :

Le liquide, lorsque la fermentation est achevée et que tout le sucre a disparu, ce qui exige de quinze à vingt jours dans de bonnes conditions, est filtré sur un filtre dont la tare a été faite avec un autre filtre du même papier. Après dessiccation à 100°, une pesée donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblé au fond du vase. Le liquide filtré est soumis à une évaporation très lente (à raison de 12 à 20 heures par demi-litre). Lorsqu'il est réduit à 10 ou 20 cent. cubes, on achève l'opération dans le vide sec. Le résidu sirupeux de la capsule est traité à diverses reprises par un mélange d'alcool et d'éther, formé de 1 partie d'alcool à 30 ou 32, et de $^1/_2$ partie d'éther rectifié. Après 6 ou 7 lavages, il ne reste plus d'acide succinique ni de glycérine. Le liquide éthéré alcoolique est distillé dans un matras, puis évaporé au bain-marie dans une capsule, puis dans le vide sec. On ajoute au résidu de l'eau de chaux pure jusqu'à neutralisation ; on évapore de nouveau et on reprend la masse sèche par le mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout plus que la glycérine, laissant le succinate de chaux sous forme d'une poudre cristallisée, souillée d'une petite quantité de matière extractive et d'un sel de chaux à acide incristallisable. Le succinate de chaux se purifie facilement par un traitement à l'alcool à 80 p. 100, qui ne dissout que les matières étrangères. La solution alcoolique éthérée de glycérine est évaporée et pesée, après dessiccation dans le vide sec.

A l'aide de ce procédé, M. Pasteur a montré que la glycérine et l'acide succinique étaient des produits constants de la fermentation alcoolique. Faisons voir par un exemple particulier l'application de cette méthode :

« Je mets à fermenter, dit M. Pasteur, dans un flacon muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau :

Sucre candi	100 gr.,000
Eau pure	700,000
Levûre humide	6,254

« La fermentation dure très longtemps, parce qu'il y a très peu de levûre.

« Une autre portion de la même levûre pesant 8 gr., 254, desséchée à 100° laisse un résidu de 1 gr., 582.

« Les 6 gr., 254 de levûre employée ne renfermaient donc que 1 gr., 198 de matière sèche.

« Lorsque la cessation de tout dégagement de gaz et l'essai à la liqueur cuivrique eurent indiqué que tout le sucre avait disparu, le liquide fut filtré et le dépôt de levûre recueilli sur un filtre taré, puis pesé après dessiccation à 100°.

« Le liquide évaporé avec les ménagements nécessaires devint sirupeux et se remplit de longs cristaux feuilletés d'acide succinique. La cristallisation de cet acide n'a lieu que dans des cas exceptionnels, lorsqu'on n'a employé que très peu de

levûre. C'est qu'alors les matières albuminoïdes cédées par la levûre au liquide fermenté sont en quantité relativement faible. La cristallisation de l'acide succinique n'a pas lieu si la levûre a fourni beaucoup de matières solubles.

« Le résidu de l'évaporation dans le vide sec est traité par le mélange d'alcool et d'éther à diverses reprises. Il laisse une masse brune, plastique, qui, reprise par l'eau et desséchée, constitue une matière très complexe, dont la teneur en azote était, dans le cas actuel, de 3,8 pour 100.

« Dissoute dans de l'eau sucrée, elle peut y produire un commencement de fermentation alcoolique si l'on y sème quelques globules de levûre frais. Elle a les propriétés générales de l'extrait d'eau de levûre et une composition analogue.

« Le liquide alcoolique éthéré évaporé a été neutralisé par l'eau de chaux, il a exigé pour la saturation 0,350 de cette base. S'il n'y avait que de l'acide succinique, cette proportion de chaux en accuserait 0 gr., 737.

« Le liquide sucré, évaporé avec les ménagements nécessaires, est traité de nouveau par le mélange d'alcool et d'éther, qui, cette fois, ne dissout que la glycérine et ne touche pas au succinate de chaux. Ce sel est tout à fait insoluble dans le mélange alcoolique éthéré. Le nouveau liquide tenant en solution la glycérine est évaporé avec les mêmes soins. Après plusieurs jours de dessiccation dans le vide, la glycérine pèse 3,640. Analysée dans cet état, sans autre purification, elle a donné les résultats suivants :

0 gr., 410 de matière ont fourni 0,583 d'acide carbonique et 0,321 d'eau, nombres qui correspondent à :

	Trouvé	Calculé
Carbone	38,78	39,13
Hydrogène	8,70	8,09

« Quant au résidu laissé insoluble dans le dernier traitement par l'alcool et l'éther, il est grenu, cristallin et souillé par place d'une matière cornée hygrométrique, qu'il est facile d'enlever en laissant digérer le sel sec avec de l'alcool à 80° pendant une nuit à la température ordinaire. Il est inutile d'agiter. On recouvre seulement la capsule d'une lame de verre.

« Il reste encore du succinate de chaux cristallisé, à peine coloré, et offrant exactement, après dessiccation dans l'étuve à l'huile, la composition du succinate de chaux, $C^8H^4O^6, 2CaO$. Son poids était égal à 0,890, ce qui correspond à 0,673 d'acide succinique. Le poids de chaux nécessaire pour la saturation correspondait, au contraire, ainsi que je l'ai fait remarquer, 0,737 d'acide succinique. La différence tient à ce qu'une petite quantité de la chaux est employée à saturer, outre l'acide succinique, cette matière incristallisable (jouant le rôle d'acide à équivalent élevé) qui souille le succinate de chaux et que l'on enlève par l'alcool à 80°. C'est une substance qui prend naissance pendant la fermentation par suite des mutations qui s'accomplissent dans les principes de la levûre. Son poids n'atteint que 1 à 2 décigrammes à l'ordinaire pour une fermentation de 100 gr. de sucre ; mais sa proportion varie avec le poids de levûre employé, et il y en a d'autant plus que l'on a employé moins de levûre. Ainsi, dans le cas actuel, son poids s'est élevé jusqu'à 0gr., 500. Cette circonstance est remarqua-

ble, parce qu'elle tend à faire croire que la matière qui souille le succinate de chaux est le produit de l'altération des globules de levûre. Moins on emploie de levûre, plus il y a de désorganisation dans les globules, et plus augmente le poids des matières qui sont le produit de cette désorganisation.

« En résumé, nous avons employé :

100 gr. de sucre et 1 gr., 198 de levûre, et nous avons obtenu après la fermentation :

Acide succinique	$C^8H^6O^8$	0,673
Glycérine		3,640
	Total	4,313

« Nous verrons bientôt que la proportion de sucre qui échappe à l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac est sensiblement plus élevée que ne l'indique ce résultat. Un poids de sucre assez notable se transforme encore en d'autres produits différents de l'acide succinique et de la glycérine. »

M. Pasteur s'assura par des expériences directes que les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés au sucre, et que la levûre n'y prend aucune part.

« Le poids total de la levûre employée, dans l'expérience rapportée ci-dessus, était 1,198.

« Or, en déterminant : 1° le poids de levûre déposée après l'avoir recueillie sur un filtre taré et l'avoir desséchée à 100° ; 2° le poids de matière extractive insoluble dans le premier traitement par l'alcool et l'éther ; 3° le poids de matière qui souillait le succinate de chaux et que nous avons enlevée par l'alcool à 80 degrés, j'ai trouvé (toutes les pesées ayant été faites à 100 degrés dans les mêmes conditions jusqu'à ce que les poids soient devenus invariables) :

Levûre — dépôt après la fermentation	1,700
Extrait insoluble dans l'alcool et l'éther	0,631
Matière souillant le succinate de chaux	0,500
	2,831

« Si l'on défalque le poids primitif de la levûre, 1 gr., 198, on trouve 1 gr., 633 qui est l'excès du poids de la levûre et de ses matières solubles après la fermentation, sur ce qu'ils étaient auparavant. 100 gr. ont donc cédé plus de 1 $^1/_2$ gr. à la levûre.

« Nous verrons que dans ce poids entre pour une bonne part la cellulose des nouveaux globules qui se sont formés pendant la fermentation elle-même. Quoi qu'il en soit, nous voyons que la levûre prend quelque chose au sucre, et si nous ajoutons ce que le sucre cède de son côté, aux poids de glycérine et d'acide succinique, nous trouvons :

Glycérine	3,640
Acide succinique	0,673
Cellulose et matières indéterminées	1,633
	5,946

« Nous n'avons pas fini encore avec cette étude des transformations que le sucre éprouve en dehors de l'équation théorique $C^{12}H^{12}O^{12} = 4CO^2 + 2C^4H^6O^2$. Poursuivons-la dans une autre direction fort intéressante.

« Un examen attentif des résultats qui précèdent conduit bien vite à une réflexion importante. Comparons les formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine :

Sucre fermentescible	$C^{12}H^{12}O^{12} = 180$		
Acide succinique	$C^8H^6O^8 = 118$		$C = 6,\ H = 1,\ O = 8$
Glycérine	$C^6H^8O^6 = 92$		

« On voit immédiatement que l'acide succinique est moins hydrogéné que le sucre. et que la glycérine l'est davantage, et qu'en faisant la somme des équivalents de l'acide succinique et de la glycérine, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les rapports où ils existent dans le sucre.

« En d'autres termes, si l'analyse des produits de la fermentation alcoolique nous avait donné des poids de glycérine et d'acide succinique qui fussent dans le rapport de 92 glycérine et 118 acide succinique, il serait facile de comprendre que le sucre peut être la source de ces deux produits. Mais, tout au contraire, le rapport des poids de la glycérine et de l'acide succinique au lieu d'être $\frac{92}{118} < 1$, est à peu près $\frac{3,5}{0,7} = 5$.

« Il est donc matériellement impossible que le sucre donne de l'acide succinique et de la glycérine dans les proportions précédentes sans fournir en même temps un autre produit soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Mais où rencontrer ce produit très oxygéné ? Son poids sera relativement considérable à cause de la grande différence entre les proportions de la glycérine et de l'acide succinique. Il est facile de voir par la comparaison des formules du sucre. de la glycérine, de l'acide succinique, que le poids du corps dont l'existence est commandée par les proportions relatives de ces deux derniers produits, doit s'élever à plus de 1 gr., à moins que ce ne soit de l'acide carbonique, auquel cas son poids pourrait être moindre.

« Ces réflexions, jointes aux résultats de mes analyses des produits solides de la fermentation, me portèrent à croire que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine devait être rétabli par les substances volatiles de la fermentation, et celles-ci étant formées d'eau, d'alcool, et d'acide carbonique, la compensation cherchée ne pouvait être due qu'à l'acide carbonique. »

C'est, en effet, ce que constata M. Pasteur en dosant l'acide carbonique produit dans la fermentation avec tous les soins désirables.

En résumé, 100 parties de sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$, correspondant à 105,26 de sucre de raisin $C^{12}H^{12}O^{12}$, fournissent à peu près par la fermentation :

Alcool	51,11	
Acide carbonique	48,89	(quantité conforme à l'équation de Gay-Lussac)
	0,53	(excès sur cette équation)
Acide succinique	0,67	
Glycérine	3,16	
Matière cédée à la levûre	1,00	
	100,00	

Ainsi sur 100 parties de sucre de canne, 95 parties environ se décomposent d'après l'équation de Gay-Lussac ; 4 parties se détruisent en donnant de l'acide succinique, de la glycérine et de l'acide carbonique ; 1 partie s'ajoute à la levûre de nouvelle formation.

M. Pasteur représente par l'équation suivante la décomposition des 4 parties de sucre qui fournissent l'acide succinique et la glycérine :

$$\underset{\text{Sucre}}{49\,C^{12}H^{11}O^{11}} + \underset{\text{Eau}}{109\,HO} = \underset{\text{A. succinique}}{12\,C^{8}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Glycérine}}{72\,C^{6}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{A. carb.}}{60\,CO^{2}}$$

Il se forme donc une certaine quantité d'acide carbonique intimement lié à l'existence de l'acide succinique et de la glycérine.

Lavoisier signala le premier, comme nous l'avons déjà dit, parmi les produits de la fermentation, un acide organique, qu'il croyait être de l'acide acétique ; plus tard, on prit cet acide pour de l'acide lactique. « La vérité est, dit M. Pasteur, que l'acide lactique pas plus que l'acide acétique ne sont des produits de la fermentation alcoolique. Lorsqu'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières : quant à l'acide lactique, c'est un produit également accidentel. Les expériences les plus précises et les plus multipliées m'ont prouvé qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'acide lactique dans la fermentation alcoolique. Toutes les fois qu'il y apparaît, et le cas est des plus rares, à moins qu'on ne choisisse les conditions favorables, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. »

« Mon opinion présente la plus arrêtée, ajoute M. Pasteur à la fin de la première partie de son Mémoire, sur la nature de la fermentation alcoolique, est celle-ci : L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Je pense qu'il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés. L'ensemble des résultats de ce Mémoire est en opposition complète avec les opinions de MM. Liebig et Berzélius.

« Maintenant en quoi consiste pour moi l'acte chimique du dédoublement du sucre, et quelle est sa cause intime ? J'avoue que je l'ignore complètement.

« Dira-t-on que la levûre se nourrit de sucre pour le rendre ensuite comme un excrément sous forme d'alcool et d'acide carbonique ? Dira-t-on au contraire que la levûre produit en se développant une matière telle que la pepsine, qui agit sur le sucre et disparaît aussitôt épuisée, car on ne trouve aucune substance de cette nature dans les liqueurs ? Je n'ai rien à répondre au sujet de ces hypothèses. Je ne les admet ni les repousse, et veux m'efforcer toujours de ne pas aller au-delà des faits. Et les faits me disent seulement que toutes les fermentations proprement dites sont corrélatives de phénomènes physiologi-[illegible]es. »

[illegible]ivant Thénard l'azote contenu dans la levûre disparaissait pendant la fer[illegible]tion. La levûre épuisée ne lui donna pas d'ammoniaque à la distillation ; [illegible]lu du liquide fermenté évaporé ne lui en fournit pas davantage. Thé-

nard, fort surpris de ces résultats, se demanda où pouvait être l'azote de la levûre. Il le chercha dans l'acide carbonique dégagé, mais, comme l'avait déjà vu Lavoisier, ce gaz était complètement absorbable par la potasse. Il le chercha dans l'alcool sans plus de succès.

Döbereiner annonça plus tard que le résidu du liquide fermenté renfermait l'azote du ferment à l'état d'ammoniaque.

M. Pasteur, par des expériences précises, montra que l'azote de la levûre ne se transforme jamais en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique, et que, loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle que l'on ajoute peut même disparaître.

Plusieurs chimistes se sont occupés de déterminer la composition immédiate de la levûre.

Schlossberger a trouvé, comme moyenne de deux analyses, les nombres suivants :

		Levûre supérieure.	Levûre inférieure.
Déduction faite des cendres	Carbone	49,9	48,0
	Hydrogène	6,6	6,5
	Azote	12,1	9,8
	Oxygène	31,4	35,7
	Cendres	2,5	3,5

Dumas, dans son *Traité de Chimie*, donne les nombres suivants :

Carbone	50,6
Hydrogène	7,3
Azote	15
Oxygène, Soufre, Phosphore	27,1

Les cendres de la levûre contiennent pour 100 :

	Levûre supérieure.	Levûre inférieure.
Acide phosphorique	53,9	59,4
Potasse	39,8	28,3
Magnésie	6,0	8,1
Chaux	1,0	4,3
Silice	Traces	»

Suivant Payen, l'analyse immédiate de la levûre est :

Matière azotée	62,73
Cellulose (enveloppe)	22,37
Graisse	2,10
Matière minérale	5,80

Enfin, d'après le même savant, les champignons contiennent de 72 à 91 °/° d'eau.

« *A priori*, dit M. Schültzenberger, nous pouvons prévoir que le milieu le plus favorable au développement de la levûre est celui qui contient les éléments nutritifs les plus appropriés. Ces éléments doivent être ceux que nous retrouvons dans l'organisme de la cellule, ou tout au moins des principes susceptibles de permettre à la cellule de former avec eux, par synthèse, ses composants immédiats. Or nous avons vu que la levûre contient de l'eau en plus ou moins forte proportion, des sels minéraux, principalement des phosphates de potasse, de magnésie et de chaux. L'eau, les phosphates alcalins et alcalino-terreux feront donc forcément partie intégrante du milieu nutritif. Nous trouvons ensuite une forte proportion de matières azotées, albuminoïdes ou autres. L'aliment de la levûre doit donc renfermer de l'azote. »

C'est ce que M. Pasteur démontra expérimentalement.

« Dans une solution de sucre candi pur, je place, d'une part, un sel d'ammoniaque, par exemple du tartrate d'ammoniaque, d'autre part, la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre de bière (phosphates), puis une quantité pour ainsi dire impondérable de globules de levûre frais. Chose remarquable, les globules semés dans ces conditions se développent, se multiplient, et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout peu à peu et que l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme dans la matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Quant au carbone, il est évidemment fourni par le sucre.

« Voici, par exemple, la composition d'une des liqueurs employées :

10 gr.,00 de sucre candi pur.

Cendres de 1 gr. de levûre obtenues au moyen d'un fourneau de coupelle.

0 gr.,100 de tartrate droit d'ammoniaque.

Traces de levûre de bière fraîche, lavée, de la grosseur d'une tête d'épingle à l'état frais, humide, perdant 80 p. 100 d'eau à 100°.

« Dans un pareil mélange, le vase étant rempli jusque dans le goulot et bien bouché, ou muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau pure, la fermentation se déclare. Après 24 à 36 heures, la liqueur commence à donner des signes sensibles de fermentation par un dégagement de bulles microspiques qui annoncent que le liquide est déjà saturé d'acide carbonique. Car je ne crois pas que la fermentation se manifeste par un dégagement de gaz apparent avant que cette condition soit remplie.

« Les jours suivants, le trouble de la liqueur augmente progressivement, ainsi que le dégagement de gaz qui devient assez sensible pour que la mousse remplisse le goulot du flacon. Un dépôt couvre peu à peu le fond du vase. Observée au microscope, une goutte de ce dépôt offre une belle levûre très ramifiée, extrêmement jeune d'aspect, c'est-à-dire que les globules sont gonflés, translucides, non granuleux, et l'on distingue parmi eux, avec une facilité surprenante, chaque globule de la petite quantité de levûre semée à l'origine. Ces globules sont à enveloppe épaisse, se détachant en cercle plus noir ; leur contenu est jaunâtre et tout granuleux ; mais la manière dont ils sont quelquefois entourés par les globules jeunes indique bien nettement qu'ils ont donné naissance à ceux de ces derniers qui forment les têtes des chapelets. »

Les expériences de M. Pasteur établissent, en outre, avec certitude, que dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de cellulose ou d'un corps analogue, et qu'une partie s'y fixe à l'état de matières grasses. En effet, puisque des quantités très petites de levûre, ensemencées dans un milieu uniquement formé de sucre candi pur, de tartrate d'ammoniaque et de cendres de levûre, se développent et donnent naissance à des proportions très pondérables de levûre et très notablement supérieures aux quantités initiales, il ne peut être douteux que les principes hydrocarbonés de cette nouvelle végétation (cellulose, etc.), ne soient constitués par les éléments du sucre. M. Pasteur mêle à de l'eau sucrée (préparée avec du sucre candi pur) de l'extrait d'eau de levûre limpide, traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther. Il ajoute, comme semence, une quantité impondérable de globules frais. Ceux-ci se multiplient, font fermenter le sucre. On arrive ainsi à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances complètement privées de matières grasses. Or, cette levûre de nouvelle formation n'en contient pas moins de 1 à 2 p. 100 de matières grasses saponifiables. Le même fait s'observe avec la levûre qui a pris naissance dans un milieu composé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates. C'est donc bien aux éléments du sucre que la matière grasse est empruntée.

Les cellules de la levûre introduites dans un milieu liquide contenant de l'oxygène dissous (eau pure, solution sucrée avec ou sans éléments nutritifs minéraux et azotés), absorbent l'oxygène avec une grande rapidité et développent une quantité correspondante d'acide carbonique. Ce fait, qui constitue une véritable respiration comparable à la respiration animale, a été mis en lumière par M. Pasteur. M. Schülzenberger s'est occupé de la respiration de la levûre en appliquant, pour le dosage de l'oxygène en dissolution, l'élégant procédé de l'hydrosulfite de soude, et a pu constater nettement que, mise en présence de l'oxygène dissous, la levûre respire, qu'elle consomme de l'oxygène et qu'elle exhale de l'acide carbonique. La levûre de bière, semée dans un liquide albumineux, tel que l'eau de levûre de bière, se multiplie, même lorsqu'il n'y a pas trace de sucre dans la liqueur, pourvu toutefois que l'oxygène de l'air soit présent en grande quantité ; à l'abri de l'air et dans ces conditions, la levûre ne bourgeonne pas du tout. La levûre formée ainsi, en l'absence du sucre, n'a pas changé de nature ; elle fait fermenter le sucre si on la fait agir sur ce corps à l'abri de l'air. Il faut remarquer toutefois que le développement de la levûre est très pénible lorsqu'elle n'a pas pour aliment une matière fermentescible. Il ressort donc de ces faits que la levûre, comme les plantes ordinaires, bourgeonne et se multiplie même en l'absence du sucre fermentescible, lorsqu'on lui fournit de l'oxygène libre ; que cependant cette multiplication est favorisée par la présence du sucre, et qu'enfin la levûre peut se multiplier et bourgeonner en l'absence de l'oxygène libre, mais dans ce cas une substance fermentescible est indispensable.

M. Pasteur a conclu de cet ensemble de faits, que la matière sucrée peut suppléer l'oxygène libre par rapport à la levûre et provoquer le bourgeonnement. De plus, il admet que le caractère ferment d'une cellule est dû au pouvoir qu'elle

possède de respirer aux dépens du sucre, à l'abri de l'air, et que la décomposition en alcool et en acide carbonique est la conséquence d'une rupture d'équilibre due à cette soustraction partielle d'oxygène. Il y a une corrélation évidente entre la fermentation et le développement, la nutrition et le bourgeonnement de la levûre. Dans les fermentations sans oxygène, le rapport entre la levûre nouvelle et le sucre décomposé sera forcément plus grand que dans les fermentations avec oxygène, puisque dans le premier cas le bourgeonnement n'a lieu que sous l'influence de l'oxygène fourni par le sucre, et dans le second sous l'influence de celui fourni par le milieu et par le sucre.

M. Pasteur s'est également occupé des autres fermentations, et a fait des découvertes capitales qu'il est nécessaire maintenant de résumer.

Fermentation acétique. — On sait depuis longtemps que l'alcool contenu dans les liquides fermentés, vin, bière, etc., peut disparaître dans certaines conditions pour faire place au vinaigre ou acide acétique, et que l'air, ou mieux son oxygène, est indispensable pour que cette réaction ait lieu. La détermination exacte de la composition de l'alcool et de celle de l'acide acétique ont permis de rendre compte de la réaction ; elle peut se formuler ainsi :

$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

Voici, d'après la description de Chaptal, comment on faisait le vinaigre à Orléans au commencement de ce siècle :

« On emploie des tonneaux qui contiennent à peu près 400 litres. On préfère ceux qui ont déjà servis. et on les appelle *mères de vinaigre*. Ces tonneaux sont placés sur trois rangs, les uns sur les autres ; ils sont percés à leur partie supérieure, sur la paroi verticale du fond qui est en avant, d'une ouverture de 55 millimètres de diamètre, laquelle reste toujours ouverte.

« D'un autre côté, le vinaigrier tient le vin qu'il destine à l'acétification dans des tonneaux dans lesquels il a mis une couche de copeaux de hètre, sur lesquels la lie fine se dépose et reste adhérente. C'est de ses tonneaux qu'il soutire le vin très clarifié pour le mettre en vinaigre.

« On commence à verser dans chaque mère 100 litres de bon vinaigre bouillant, et l'on l'y laisse séjourner pendant huit jours. On mèle ensuite dix litres de vin dans chaque mère, et on continue à en ajouter tous les jours une égale quantité, jusqu'à ce que les vaisseaux soient pleins. On laisse alors séjourner le vinaigre pendant quinze jours. On ne vide jamais les mères qu'à moitié, et on les remplit successivement, ainsi que nous l'avons déjà dit, pour convertir du nouveau vin en vinaigre.

« Pour juger si la mère travaille, les vinaigriers sont dans l'usage de plonger une douve dans le vinaigre et de la retirer aussitôt. Ils voient que la fermentation marche et est en grande activité quand le sommet mouillé de la douve présente de l'écume ou fleur de vinaigre, et ils ajoutent plus ou moins de vin nouveau et à des intervalles plus ou moins rapprochés, selon que l'écume est plus ou moins considérable. »

La mise en train d'une mère nouvelle était, il n'y a pas encore bien longtemps,

la difficulté principale de la fabrication ; aussi les fabricants évitaient-ils autant que possible cette éventualité. Une mère marchant bien était un capital qu'on se transmettait de génération en génération.

Le procédé d'Orléans, qui fournit d'excellent vinaigre, à l'inconvénient d'être long et de ne bien s'appliquer qu'à certains liquides.

Lorsque Döbereiner eut montré par une expérience célèbre que la vapeur d'alcool mélangée à l'oxygène de l'air s'acidifiait en se transformant en vinaigre, en présence d'un corps poreux (noir de platine, charbon, copeaux de bois, etc.), qui déterminait l'oxydation de l'alcool, on chercha à appliquer cette expérience à la fabrication du vinaigre. Depuis 1823, on suit en Allemagne une méthode due à Schützenbach. Dans une pile de tonneaux qu'on a défoncés, et à laquelle on donne trois à quatre mètres de hauteur, on dispose des copeaux de hêtre, et on fait écouler lentement à la partie supérieure de la colonne des liquides alcooliques. On choisit de préférence ceux qui sont pauvres en matières albuminoïdes, et on les additionne de quelques millièmes d'acide acétique. Un courant d'air, arrivant par des couronnes d'ouvertures que portent ces tonneaux à leur partie inférieure, parcourt en sens inverse la colonne de copeaux, et le liquide, largement exposé à son influence, s'acétifie peu à peu. Une portion de l'alcool et de l'acide acétique est bien perdue par suite de l'élévation de température à l'intérieur des tonneaux, et du courant d'air qui y circule, mais en revanche l'opération est rapide, et, après deux ou trois passages sur les copeaux, le vinaigre est fait.

Après la découverte de l'organisation de la levûre de bière par Cagniard de Latour, quelques chimistes pensèrent que l'acétification avait peut-être aussi pour cause première l'action d'un être vivant, sans cependant apporter aucune preuve à l'appui de leur opinion. Liebig combattit énergiquement cette assertion, et la fit abandonner. Le chimiste allemand expliqua la production d'acide acétique par un mouvement communiqué par des principes en voie de décomposition, mouvement qui dans le cas actuel provoquerait leur oxydation. « Dans la fabrication du vinaigre, d'après la méthode de Schültzenbach, dit Liebig, toutes les conditions pour l'érémacausie (combustion lente) de l'alcool et sa transformation en acide acétique, se trouvent réunies. En effet, on expose l'alcool, répandu sur une grande surface, à l'action de l'oxygène, à une température supérieure à celle de l'air ; ces circonstances toutefois ne suffisent pas pour en effectuer l'oxydation, et il faut d'abord que l'alcool renferme une matière qui s'altère légèrement au contact de l'air, et qui subisse les effets de l'érémacausie simplement par son contact avec l'oxygène, ou qui, par sa fermentation ou sa putréfaction, fournisse des produits qui possèdent cette propriété. Une petite quantité de bière, de vin aigri, une décoction de moût de bière, du miel, et un grand nombre de matières de cette espèce, peuvent également bien servir. »

Tel était l'état de la question, lorsque M. Pasteur entreprit de rechercher les causes de l'acétification spontanée du vin et des liquides alcooliques. Il ne tarda pas à montrer que toutes les fois qu'un liquide s'acidifiait, il y avait à sa surface un petit végétal, un être organisé, en voie de développement, et que le végétal

absent ou mort, toute acétification s'arrêtait. L'oxydation de l'alcool est donc pour lui la conséquence de l'action d'un cryptogame du genre mycoderma.

Voici comment M. Schültzenberger résume les expériences sur lesquelles M. Pasteur se fonde.

« Si à la surface d'un liquide organique quelconque, renfermant essentiellement des phosphates et des matières organiques azotées, on fait développer une espèce quelconque du genre mycoderma, jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit couverte ; si ensuite on enlève au moyen d'un siphon et avec précaution le liquide nourricier, sans faire tomber les lambeaux de membranes; enfin si on remplace ce liquide par un volume égal d'eau alcoolisée à 10 p. 100, on voit immédiatement la plante placée dans ces circonstances anormales de nutrition, mettre en réaction l'oxygène de l'air et l'alcool du liquide. L'acétification commence sur le champ et se poursuit avec une grande activité. Au bout d'un certain temps, le phénomène, gêné par la grande acidité du liquide, se ralentit ; mais on lui rend toute son activité en remplaçant le liquide acide par de l'eau alcoolisée. Il arrive cependant un moment où la plante, en partie décomposée elle-même, communique au liquide, grâce aux éléments organiques et minéraux de ses tissus mortifiés, des propriétés nutritives pour les diverses espèces du genre mycoderma. Les phénomènes changent alors de face ; l'acide acétique et l'alcool disparaissent avec une grande rapidité, et le liquide arrive à un état de neutralité complète ; c'est que dès que la plante trouve dans le milieu sous-jacent les principes nutritifs propres à son développement, elle provoque des phénomènes d'oxydation bien plus intenses, et brûle, non seulement l'alcool, mais encore l'acide acétique, en le convertissant en eau et acide carbonique.

« Cette combustion complète s'observe toutes les fois que l'on fait développer les mycodermes sur des liquides alcooliques renfermant les aliments propres à la nourriture de la plante, tels que le vin, la bière, les liquides organiques fermentés ; à moins toutefois qu'on ne place, volontairement ou accidentellement, le mycoderme dans les conditions d'un développement incomplet ou gêné, c'est-à-dire dans un état pathologique.

« En résumé, les mycodermes se développant à la surface d'un liquide alcoolique, renfermant des principes nutritifs convenables, brûlent l'alcool et le réduisent au même état que l'oxygène au rouge (combustion complète). Si, au contraire, on diminue l'activité vitale du mycoderme, soit en le privant de ses aliments, soit par tout autre moyen, les phénomènes d'oxydation qu'il pourra provoquer n'iront pas aussi loin, et l'alcool pourra se changer en acide acétique. Les expériences de M. Pasteur démontrent également que l'influence attribuée aux corps poreux organisés ordinaires, dans la fabrication allemande du vinaigre, est le résultat d'une observation incomplète. Si les copeaux de hêtre agissent, ce n'est pas en raison de leur porosité, mais bien parce que leur surface est couverte de pellicules minces de mycoderme ; les contacts multipliés avec l'air favorisent le phénomène, mais n'en sont pas les causes déterminantes. Pour le prouver, M. Pasteur fait écouler le long d'une corde de l'alcool étendu d'eau. Les gouttes qui tombent à l'extrémité de la corde ne renferment pas la plus pe-

tite quantité d'acide acétique. L'expérience a duré plus d'un mois, avec une vitesse d'écoulement extrêmement faible, une goutte par deux ou trois minutes. Si l'on répète cette expérience, en ayant la précaution de tremper la corde, au début, dans un liquide à la surface duquel se trouve une pellicule de mycoderme, qui reste en partie sur elle, lorsqu'on la retire, l'alcool qui s'écoule lentement le long de cette corde se chargera d'acide acétique, et l'acétification pourra se prolonger plusieurs semaines. »

La conséquence immédiate et pratique des résultats obtenus par M. Pasteur est que, pour agir efficacement, le mycoderme doit être à la fois en contact avec l'air et avec le milieu alcoolique. Sur ce principe est fondée la nouvelle méthode industrielle d'acétification des liquides fermentés, appliquée aujourd'hui à Orléans.

Fermentation lactique. — L'acide lactique a été découvert par Schéele, en 1780, dans le lait aigri, et reconnu pour un acide particulier par Berzélius, en 1807. Braconnot le trouva, peu de temps après, dans les eaux-mères des amidonniers, dans la jusée des tanneurs, dans le riz abandonné en fermentation sous l'eau, dans le jus fermenté des betteraves, etc. Cet acide provient de la transformation du sucre de lait en acide lactique :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^{6}H^{6}O^{6}.$$

MM. Frémy et Boutron, Pelouze et Gélis ont fixé les meilleures conditions pour opérer rapidement la transformation du sucre en acide lactique. D'après leurs recherches, la fermentation lactique exige la présence de matières azotées albuminoïdes en voie de décomposition, et ne peut se continuer que si l'on empêche le degré d'acidité de la liqueur de dépasser certaines limites. On atteint le mieux le but, soit en saturant de temps en temps avec du carbonate de soude, soit en ajoutant préalablement une quantité de craie suffisante pour neutraliser tout l'acide qui pourra prendre naissance.

M. Pasteur, en 1857, montra que cette fermentation est due à un ferment particulier, le ferment lactique. « Si l'on examine, dit-il, avec attention une fermentation lactique ordinaire, il y a des cas où l'on peut reconnaitre, au-dessus du dépôt de la craie et de la matière azotée, des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. Cette matière se trouve d'autres fois collée aux parois supérieures du vase, où elle a été emportée par le mouvement gazeux. Son examen au microscope ne permet guère, lorsqu'on n'est pas prévenu, de la distinguer du caséum, du gluten désagrégé, etc., de telle sorte que rien n'indique que ce soit une matière spéciale, ni qu'elle ait pris naissance pendant la fermentation. Son poids apparent est toujours très faible, comparé à celui de la matière azotée primitivement nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Enfin, très souvent, elle est tellement mélangée à la masse de caséum et de craie, qu'il n'y aurait pas lieu de croire à son existence. C'est elle néanmoins qui joue le principal rôle. »

A l'appui de cette opinion, M. Pasteur épuise de la levure fraîche par 15 à 20 fois son poids d'eau bouillante ; le liquide filtré avec soin, renfermant l'aliment azoté et minéral le plus approprié à la nutrition des ferments organisés, est ad-

ditionné de 50 à 100 gr. de sucre par litre et de craie. Il y sème une trace de la matière grise indiquée plus haut, remplace l'air par de l'acide carbonique, et maintient le tout à 30 ou 35°. On voit alors en peu de temps se développer tous les symptômes d'une fermentation lactique, accompagnés de ceux d'une faible fermentation butyrique.

Quand la craie a disparu, le liquide concentré donne une abondante cristallisation de lactate de chaux, tandis que l'eau-mère contient du butyrate de chaux. Quelquefois la liqueur devient visqueuse.

En même temps que se passent les réactions décrites, le liquide d'abord limpide se trouble ; un dépôt apparaît et augmente continuellement à mesure que la craie se dissout. La substance qui se dépose ressemble, prise en masse, à de la levûre ordinaire, égouttée et pressée. Au microscope, elle apparaît comme formée de petits globules ou d'articles très courts, isolés ou en amas. Lavée à grande eau par décantation, puis délayée dans de l'eau sucrée pure, elle l'acidifie immédiatement, progressivement, mais avec une grande lenteur; si on emploie la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation du sucre est sensiblement accélérée ; au bout d'une heure, le dégagement de gaz est manifeste ; la liqueur se charge de lactate et de butyrate de chaux en quantités variables. Cette substance constitue donc le ferment lactique.

Fermentation butyrique.— L'acide lactique et les corps aptes à fermenter lactiquement, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide mucique, les substances albuminoïdes, peuvent subir la fermentation butyrique.

M. Pasteur a encore démontré que cette fermentation a lieu sous l'influence d'un ferment spécial, le ferment butyrique, constitué par de petites baguettes cylindriques, arrondies à leurs extrémités, ordinairement droites, isolée ou réunies par une chaîne de deux, trois ou quatre articles.

Les opinions de Pasteur sur la fermentation ne furent pas admises par Liebig. Le savant chimiste allemand publia, en 1870, un long *Mémoire sur la fermentation et sur la source de la force musculaire*, et, en 1871, un Mémoire *sur la fermentation acétique*, dans lesquels il cherche à démontrer que les principales expériences de M. Pasteur ne sont pas concluantes. Il fait d'abord ressortir que la théorie physiologique de Pasteur, qui explique la décomposition du sucre par la nutrition et le développement d'un être organisé, n'est pas opposée à la doctrine mécanique dont il est actuellement le champion ; il reconnaît, en outre, l'organisation de la levûre de bière. Ce sont là deux concessions importantes faites par Liebig, qu'il est bon de retenir; du reste son langage est bien différent de celui qu'il tenait auparavant.

Pasteur, en 1872, inséra dans les *Annales de Chimie* une *Note sur un Mémoire de M. Liebig, relatif aux fermentations*, dans laquelle il répondit aux attaques de Liebig.

« M. Liebig, dit-il, a publié, en 1870, un grand Mémoire sur les fermentations, qui vient d'être traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*. C'est une critique très approfondie, en apparence, de quelques-unes de mes études sur le même sujet.

« Le travail du savant chimiste de Munich est très soigné, rempli des dis-

cussions les plus habiles, et l'auteur nous apprend qu'avant de le produire il y a songé pendant près de dix années. Si je voulais, à mon tour, en faire une critique détaillée, il me faudrait suivre M. Liebig pas à pas et écrire un Mémoire presque aussi long que le sien. Je n'en ai pas le loisir ; mais si j'entends aujourd'hui laisser de côté tout le menu de la question, je m'empresse d'ajouter que c'est pour aller droit aux deux négations dans lesquelles se concentrent toutes les objections du chimiste allemand, et qui d'ailleurs résument le fond du débat.

« Dans la première de ces deux négations, M. Liebig conteste formellement que j'ai pu produire de la levûre de bière et la fermentation alcoolique dans un milieu minéral sucré où j'avais semé une quantité extrêmement petite de levûre. Là, en effet, est la pierre de touche de la vérité ou de l'erreur. Pour M. Liebig, on le sait, la fermentation est un phénomène corrélatif de la mort, si je puis ainsi parler. Toute substance, quelle qu'elle soit, et notamment celles que l'on désigne sous le nom de *matières albuminoïdes,* l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., ou des liquides organiques qui les renferment, le lait, le sang, l'urine, etc., ont la propriété de communiquer le mouvement que l'exposition à l'air y détermine aux molécules d'une matière fermentescible. Celle-ci se résout alors en des produits nouveaux, sans rien prendre à ces substances et sans leur rien fournir de ses propres matériaux. Selon moi, au contraire, les fermentations proprement dites sont toutes corrélatives de la vie, et je crois avoir démontré par des preuves péremptoires qu'une matière fermentescible n'éprouve jamais la fermentation sans qu'il y ait un échange incessant entre des cellules vivantes, qui grandissent ou se multiplient, en s'assimilant une partie de la matière fermentescible elle-même.

« La doctrine de M. Liebig était en pleine faveur lorsque j'ai démontré, en premier lieu, que dans toute fermentation proprement dite on trouve, d'une manière nécessaire, des organismes spéciaux, et que, là où l'on croyait n'avoir affaire qu'à des matières albuminoïdes mortes, la vie apparaît corrélative de la fermentation, les deux phénomènes commençant et finissant en même temps. J'ai démontré, d'autre part, que toutes ces fermentations deviennent impossibles au libre contact de l'air, à la seule condition que l'air ne puisse apporter, dans les matières en présence, les germes organisés que cet air charrie sans cesse au voisinage de la surface de la terre. Néanmoins, et c'est encore un des faits que j'ai établis avec rigueur, ces mélanges fermentescibles, dont la fermentation est rendue impossible par l'absence des germes en suspension dans l'air, éprouvent une oxydation et une altération chimique sensible au contact de cet air pur. Ces faits si probants parurent encore laisser des doutes dans quelques esprits prévenus ; car rien n'est plus subtil que l'argumentation d'une théorie qui succombe.

« Je constituai alors des milieux fermentescibles, dans lesquels il n'existait que trois sortes de substances : la matière pouvant fermenter, des sels minéraux convenablement choisis, en troisième lieu des germes du ferment. Par exemple, j'ai reconnu que le ferment du lactate de chaux était un vibrion. Eh bien ! dans une solution de lactate de chaux cristallisé et très pur, j'ajoute des

phosphates d'ammoniaque, de magnésie et de potasse, de petites quantités de sulfate d'ammoniaque, et enfin le germe de ce vibrion ou ce vibrion tout formé. Dans l'intervalle de quelques jours, le lactate a intégralement disparu, et une multitude infinie de vibrions nouveaux ont pris naissance. Tant qu'il existe du lactate de chaux, les vibrions se multiplient et s'agitent dans la liqueur. Une fois que tout le lactate est décomposé, les vibrions tombent comme des cadavres au fond du vase. Les autres fermentations et toutes les levûres qui leur sont propres donnent lieu au même résultat, notamment la levûre de bière, par laquelle j'avais débuté dans cet ordre d'études. Toutefois, avec celle-ci, comme je l'ai expliqué longuement dans le Mémoire original, l'expérience est beaucoup plus délicate. Il faut multiplier les essais, parce que d'autres organismes peuvent intervenir et gêner le développement de la levûre que l'on a semée. Certains infusoires, la levûre lactique, des mucédinées diverses, trouvent aussi des éléments appropriés à leur vie dans le milieu minéral, et peuvent empêcher plus ou moins la multiplication du ferment alcoolique. Ce sont ces difficultés qui ont arrêté M. Liebig et qu'il n'aura pas su lever. Mais comment M. Liebig n'a-t-il pas remarqué que ces obstacles mêmes sont une preuve nouvelle de la vérité qu'il conteste ? Est-ce que la naissance de la levûre lactique dans le milieu minéral sucré n'a pas, au point de vue générale, la même signification que celle de la levûre de bière ? Sans doute, le milieu minéral que j'emploie dans cette expérience ne donne pas un développement de levûre de bière comparable, à beaucoup près, avec ce que l'on obtient en semant de la levûre dans du moût de bière, ou dans l'eau sucrée à laquelle on a ajouté des matières albuminoïdes, mais je n'ai pas eu la prétention, comme le voudrait M. Liebig, de donner à l'industrie un moyen pratique de fabriquer en grand la levûre de bière, quoique je sois loin de penser que j'échouerais dans cette entreprise d'une manière nécessaire, si je la tentais, surtout depuis la publication du beau Mémoire de M. Raulin sur la nutrition des mucédinées. Je maintiens, en un mot, la rigoureuse exactitude de mon expérience.

« J'arrive maintenant à la seconde négation de M. Liebig. Elle est relative à la fermentation acétique.

« L'Académie se rappelle, sans doute, que j'ai établi le premier la théorie complète de l'acétification, et qu'il est résulté de mon travail un procédé industriel nouveau de fabrication du vinaigre, appliqué aujourd'hui sur la plus grande échelle. Les avantages sont considérables, sous le rapport de la rapidité et de l'économie, et la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale a décerné récemment un de ses prix à l'industriel qui a monté la première fabrique de vinaigre par ce procédé.

« Le principe en est très simple : toutes les fois que du vin se transforme en vinaigre, c'est par l'action d'un voile de *mycoderma aceti* développé à sa surface. Il n'existe pas, selon moi, dans un pays quelconque, une goutte de vin, aigri spontanément, au contact de l'air, sans que le *mycoderma aceti* n'ait été présent, au préalable. Ce petit végétal microscopique a la faculté de condenser l'oxygène de l'air à la manière du noir de platine ou des globules du sang, et de porter cet oxygène sur les matières sous-jacentes. Je crois avoir établi, d'autre part,

que dans le procédé de fabrication désigné sous le nom de *procédé allemand*, les copeaux de bois ou les morceaux de charbon placés dans les tonneaux d'acétification ne sont que des supports pour le *mycoderma aceti*, et qu'ils n'interviennent pas dans le phénomène chimique par leur porosité, comme on le croyait avant la publication de mon Mémoire.

« M. Liebig nie formellement l'exactitude de ces assertions : « Avec l'alcool « dilué, qui sert à la fabrication rapide du vinaigre, dit M. Liebig, les éléments « de nutrition du mycoderma aceti sont exclus, et le vinaigre se fait sans leur « intervention. » M. Liebig nous apprend, en outre, qu'il a consulté le chef d'une des plus grandes fabriques d'acide acétique et des mieux conduites qui soient en Allemagne, M. Riemershmied ; que, dans sa fabrique, l'alcool dilué ne reçoit, pendant tout le cours de sa transformation, aucune addition étrangère, et qu'en dehors de l'air et des surfaces de bois et de charbon, rien ne peut agir sur cet alcool ; que M. Riemershmied ne croit pas à la présence du *mycoderma aceti ;* enfin M. Liebig n'a vu aucune trace de mycoderme sur des copeaux de bois qui servent depuis vingt-cinq ans dans la fabrique dont il s'agit. Certes, voilà une argumentation qui paraît bien décisive ; on ne comprend pas, en effet, la naissance d'une plante renfermant nécessairement, selon moi, des éléments minéraux, et qui serait produite, comme l'affirme M. Liebig, avec des substances qui n'en contiennent pas. Déjà, dans la discussion relative à la levûre de bière, dans la première partie de son Mémoire, M. Liebig prétend que je crois faire de la levûre de bière, qui renferme du soufre, en dehors de la présence d'une combinaison où ce corps simple se trouve engagé. Dans l'un et l'autre cas, M. Liebig se trompe ; les cendres de levûre qui me servent comme milieu minéral contiennent des sulfates (lui-même le reconnaît, quoiqu'il ajoute qu'il y en ait très peu), et quant à l'alcool dilué dont parle M. Liebig, comment n'avoir pas remarqué que cet alcool est dilué avec de l'eau ordinaire, qui renferme tous les éléments minéraux nécessaires à la vie du *mycoderma aceti ?* Je maintiens donc encore l'exactitude rigoureuse de mes expériences sur la fermentation acétique.

« Mais comment éclairer le public ? Comment sortir de l'embarras que soulèvent ces affirmations contradictoires également honorables ? Voici le moyen que j'offre à M. Liebig : il choisira officieusement, dans le sein de l'Académie un ou plusieurs de ses membres, en leur demandant de se prononcer entre lui et moi. En leur présence, et avec des substances que M. Liebig pourra fournir lui-même, je reproduirai les deux expériences capitales dont M. Liebig conteste la vérité. Je préparerai, dans un milieu minéral, autant de levûre de bière que M. Liebig pourra raisonnablement en demander, à la condition toutefois qu'il veuille bien faire la dépense des expériences. S'il le désire même, et toujours à cette condition, je pourrai préparer quelques kilogrammes de chair de vibrion, dont tout le carbone, tout l'azote, tout le soufre, tout le phosphore, toutes les matières grasses, cellulosiques et autres, sortiront exclusivement d'un milieu à principes minéraux cristallisables et de la matière organique fermentescible. Quant à la présence du *mycoderma aceti* sur les copeaux de hêtre, je propose à M. Liebig de prélever, dans la fabrique de Munich, précitée, quelques copeaux

de bois, de les faire sécher rapidement dans une étuve et de les envoyer tels quels à Paris, à la Commission dont il s'agit. Je me charge de montrer à ses membres, à la surface de ces copeaux, la présence du mycoderme.

« Il y aurait encore un moyen plus simple peut-être de convaincre M. Liebig de la vérité sur ce dernier point. Pour ma part, je n'ai jamais fait l'expérience, mais c'est le propre des théories vraies de donner lieu à des déductions logiques dont la vérité peut être affirmée *à priori*. Que M. Liebig prie M. Riemershmied de vouloir bien remplir un de ses tonneaux en activité depuis longtemps. et qui donnent lieu chaque jour, comme il nous l'apprend, à l'équivalent en acide acétique de 3 litres d'alcool absolu, de vouloir bien, dis-je, remplir ce tonneau d'eau bouillante pendant une demi-heure au plus; puis, après avoir fait écouler cette eau au dehors, de remettre en marche le tonneau.

« D'après la théorie de M. Liebig, le tonneau devra fonctionner tout comme auparavant, et moi j'affirme qu'il ne fera plus du tout de vinaigre, au moins pendant très longtemps, et jusqu'à ce que de nouveaux mycodermes aient pris naissance à la surface des copeaux. L'eau bouillante aura tué l'ancien champignon. »

En 1874, Dumas, à l'aide d'expériences ingénieuses et précises, combattit les idées émisés par Leibig.

« Si j'essaye, dit-il dans le résumé de son *Mémoire sur la fermentation alcoolique*, de résumer ces expériences, je crois qu'elles permettent d'opposer les faits suivants à l'opinion de Leibig.

« Aucun mouvement chimique excité dans une liqueur sucrée n'a paru capable d'amener la conversion du sucre en alcool et acide carbonique.

« Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont transmis à distance sensible, ni au travers d'un liquide quelconque aqueux, oléagineux ou métallique, ni à travers les membranes les plus minces, et ne passent pas même d'une couche à l'autre de deux liquides superposés.

« A l'égard de l'opinion de Berzélius, elle est contredite par ce fait que, dans un grand nombre de cas et sous l'influence de certains sels, la levûre, le sucre et l'eau peuvent rester en présence, sans qu'il y ait fermentation, quoique le sucre ait d'abord été interverti par la levûre, comme à l'ordinaire.

« La fermentation simple, celle qui a lieu entre le sucre, la levûre et l'eau. constitue, en raison du nombre infini de centres d'action qui la déterminent, un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré, à la manière d'une réaction chimique.

« Sa durée est exactement proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans le liquide.

« Sa marche est plus lente dans l'obscurité.

« Elle est plus lente aussi dans le vide.

« Pendant la fermentation, il ne se produit pas d'oxydation. Au contraire, le soufre se change en hydrogène sulfuré.

« Les gaz neutres ne modifient pas le pouvoir de la levûre.

« Les acides, les bases, les sels peuvent exercer une influence accélératrice, retardatrice, troublante ou destructive, mais l'action accélératrice du pouvoir de la levûre est très rare.

« Les acides très affaiblis ne le changent pas ; mais, à dose élevée, ils le détruisent.

« Les alcalis très affaiblis retardent la fermentation ; plus abondants, ils la suppriment.

« Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très élevée.

« Les carbonates terreux ne l'empêchent pas.

« Les sels neutres de potasse et ceux de quelques autres bases lui laissent son allure naturelle.

« Le silicate de potasse, le borate de soude, le savon, les sulfites, les hyposulfites, le tartrate neutre de potasse, l'acétate de potasse permettent l'analyse physiologique de la levûre et de sa manière d'agir, de même que certains sels neutres ont permis d'effectuer l'analyse physiologique du sang et de celle de ses fonctions.

« La fermentation alcoolique peut donc être étudiée à la manière d'une action chimique quelconque. Les agents ou les forces chimiques ordinaires peuvent, sinon la faire naître, du moins en modifier les résultats.

« Mais lorsqu'on attribue la fermentation alcoolique à l'action d'un organisme représenté par la levûre de bière, on ne nie pas que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique, soit un phénomène chimique, seulement, on y voit un phénomène chimique provoqué par les forces de la vie, et non une réaction produite par les forces seules de la physique et de la chimie. D'ailleurs, on convertirait le sucre en alcool et acide carbonique, par une réaction chimique ou par l'action de l'électricité, que la question resterait la même. De ce que M. Béchamp est parvenu, au moyen d'une combustion lente, à convertir l'albumine en acide carbonique et en urée, on n'en conclut pas que ce phénomène s'opère, chez les animaux, sans le concours d'un être organisé et vivant. Il en est de même de la fermentation et du rôle de la levûre.

« Cette opinion, à laquelle je m'étais rangé depuis longtemps et que les belles études de M. Pasteur ont mise hors de contestation, trouverait, s'il en était besoin, sa confirmation dans l'examen attentif des changements que les cellules de la levûre éprouvent, lorsqu'elles sont soumises à l'action des divers agents dont j'ai fait usage dans mes expériences.

« Ses changements ne peuvent guère laisser de doute sur le rôle de la levûre. Lorsque la fermentation est régulière, ou même activée par l'intervention du bitartrate de potasse, les cellules de levûre sont nettes, bien circonscrites, remplies d'une matière plastique renfermant des corpuscules brillants très mobiles ; elles émettent des bourgeons nombreux. La fermentation est-elle languisante, ce qui arrive sous l'influence des sels de fer et de manganèse, par exemple, les cellules de levûre paraissent contractées, framboisées, grenues, ridées, sans bourgeons récents. La fermentation est-elle demeurée nulle, comme c'est le cas avec le cyanure de potassium ou avec de fortes doses d'acide ou d'alcali, les parois des cellules sont amincies, leur intérieur est diffus, les points brillants immobiles, et aucun bourgeon ne s'est développé.

« En résumant ainsi, d'avance, une partie de mes études, purement physiologiques, j'ai voulu constater que, si j'ai considéré, dans cette partie de mon

travail, la fermentation alcoolique comme un fait chimique susceptible de mesure et de modification par les forces et les agents chimiques, je n'en ai pas moins reconnu. à chaque instant, son étroite dépendance avec la présence, les fonctions, et pour tout dire en un mot, avec la vie des cellules de la levûre. »

Cependant, aujourd'hui, tous les chimistes n'adoptent pas d'une manière absolue les idées de M. Pasteur sur la fermentation.

On se souvient que M. Pasteur a exprimé la décomposition des 4 parties de sucre qui fournissent l'acide succinique et la glycérine, par l'équation suivante :

$$49C^{12}H^{12}O^{12} + 60HO = 12C^{8}H^{6}O^{8} + 72C^{6}H^{8}O^{6} + 60CO^{2}.$$

A. succinique. Glycérine.

M. Monoyer propose l'équation suivante pour exprimer les mêmes réactions :

$$4C^{12}H^{12}O^{12} + 6HO = C^{8}H^{6}O^{8} + 6C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{2}O^{4} + O^{2}.$$

Il suppose. en même temps, que l'oxygène en excès sert à la respiration des globules de levûre.

La levûre à jeun (privée de sucre et d'oxygène) donne lieu à une production d'alcool et d'acide carbonique, comme conséquence de son activité vitale, ainsi que l'ont constaté M. Pasteur et M. Béchamp; en outre, certains phénomènes concomitants ont lieu (production d'acide acétique, tyrosine, etc., trouvés par Béchamp dans l'extrait de glucose fermentée). M. Béchamp se basant sur ces faits a proposé une théorie physiologique de la fermentation, qui peut se résumer ainsi :

« La levûre, comme tout organisme vivant, offre deux séries de phénomènes ; les uns de nutrition et d'assimilation qui sont subordonnés à la présence de ses principes nutritifs (sucre, composés azotés, sels minéraux). Ces divers principes, pénétrant pas endosmose dans la cellule, y subissent des transformations et sont convertis en tissus de récente formation, dans les nouvelles cellules qui bourgeonnent. A côté de ces phénomènes de nutrition, et parallèlement à eux, s'accomplissent d'autres réactions inverses ou désassimilation, par lesquelles les tissus sont changés en produits excrémentiels, impropres à la vie de la cellule et qui s'éliminent. La production de l'acide carbonique et de l'alcool serait la conséquence de ce travail, et appartiendraient aux réactions désassimilatrices. Dans cette théorie, M. Béchamp développe les idées de M. Dumas sur le rôle de la levûre et des ferments. Il est certain que la production d'acide carbonique et d'alcool, sans sucre, aux dépens des éléments constitutifs de la levûre elle-même, qu'on veuille admettre ou non que cette production est la conséquence d'un bourgeonnement dans lequel les nouvelles cellules se nourriraient aux dépens des anciennes, il est certain que cette fermentation spéciale prête un certain appui à l'opinion de Béchamp » (Schültzenberger).

M. Pasteur soutient que l'acide acétique ne fait pas partie des produits normaux de la fermentation alcoolique. Selon M. Duclaux, l'acide acétique ne fait jamais défaut, même dans les fermentations les mieux dirigées, en vue de se préserver du contact de l'air, et que la proportion de cet acide est sensiblement

constante, surtout si l'on a soin d'arrêter la fermentation aussitôt que tout le sucre est transformé. Dans ce cas. elle ne dépasse pas 0,05 p. 100 du poids du sucre. Mais cette dose augmente sensiblement si l'on continue la fermentation au-delà des limites indiquées.

Suivant M. Berthelot, la levûre de bière, avant de provoquer la fermentation alcoolique du sucre de canne, commence par le changer en sucre interverti. L'inversion est indépendante de la structure organisée de la levûre ; car elle est due à une matière azotée, soluble dans l'eau et contenue dans l'intérieur des cellules. Cette matière, l'*invertine*, peut être isolée en faisant digérer la levûre avec de l'eau, en filtrant la liqueur et en la précipitant par l'alcool. Elle se redissout ensuite dans l'eau et exerce une action inversive comme auparavant. C'est un corps azoté, analogue à l'albumine et fort altérable. Sa réaction sur le sucre de canne a lieu dans une liqueur légèrement alcaline, aussi bien que dans une liqueur acidulée. Un ferment soluble analogue existe dans les fruits sucrés et y déterminent la transformation du sucre de canne en sucre interverti. « Ces faits ne sont pas sans importance, dit M. Berthelot, pour la théorie des fermentations : ils montrent que les cryptogames, qui propagent les fermentations, n'en sont pas, au moins dans certains cas, les véritables causes. Mais ils sécrètent les ferments réels, dont ils représentent les véhicules et les agents multiplicateurs. »

M. Frémy n'adopte pas non plus complètement les opinions de M. Pasteur.

« M. Pasteur a démontré, dit-il dans l'Introduction de l'*Encyclopédie chimique*, dans un très beau travail, que la levûre pouvait également se développer dans un milieu artificiel formé de sucre, de phosphates et de sels ammoniacaux.

« La fermentation alcoolique produite par la levûre de bière est incontestablement corrélative de la vie de cette levûre. Comment agit la levûre dans le phénomène de la fermentation ? Ce point est encore en discussion.

« M. Pasteur croit que les produits de fermentation sont en quelque sorte la conséquence du développement de cette levûre.

« M. Berthelot ne le pense pas et admet que la levûre sécrète l'agent chimique qui opère le dédoublement du sucre.

« Je partage complètement l'opinion de M. Berthelot. Je crois que lorsque des fermentations sont produites par des mycodermes, comme dans la fermentation lactique, ou par des infusoires, comme dans la fermentation butyrique, c'est que ces êtres vivants, semblables à l'orge qui germe, produisent des *diastases* qui sont les véritables agents de fermentation ; c'est ainsi que le tube digestif sécrète tous les ferments qui opèrent la digestion de nos aliments.

« On avait pensé pendant longtemps que, dans la fermentation alcoolique, il ne se produisait que de l'alcool et de l'acide carbonique ; M. Pasteur a démontré que, dans cette réaction, il se forme toujours une petite quantité de glycérine et d'acide succinique : cette découverte de M. Pasteur est capitale.......

« Les faits que je viens de rapporter sont incontestables ; il n'en est pas de même des théories relatives à la génération des ferments : sous ce rapport je me trouve en contradiction avec M. Pasteur.

« Quelle est l'origine des principaux ferments ? M. Pasteur admet qu'*ils viennent de l'extérieur* et qu'ils sont apportés, par des germes atmosphériques, dans des milieux fermentescibles. Je soutiens une opinion absolument différente de celle de M. Pasteur : pour moi, les ferments ne dérivent pas de germes atmosphériques ; ils n'ont pas eu de parents ; ils sont créés par l'organisation et produits dans l'intérieur même des organismes, par des substances vivantes que j'ai nommées *hémi-organisées*, pour indiquer leur état gélatineux, qui les éloigne à la fois des corps solubles et de ceux qui sont organisés. Mais ces idées se confondent ici, comme on le voit, avec celles des botanistes ; car les substances hémi-organisées ne sont autres que le *protoplasma* des naturalistes, qui, lui aussi, est vivant et gélatineux. C'est le protoplasma qui engendre tous les éléments des cellules ; je ne vois pas pourquoi on lui refuserait la faculté d'engendrer des ferments.

« Cette théorie est confirmée par des observations qui me paraissent démonstratives et qui se rapportent à un genre de fermentation que j'ai nommée *intracellulaire* : il suffit de placer un fruit dans un atmosphère d'acide carbonique, pour déterminer, en peu de temps, la fermentation alcoolique dans toutes les cellules du fruit.

« Il n'y a pas à faire intervenir, dans ce cas, les germes atmosphériques qui, en admettant leur existence dans l'air, ne pourraient pas pénétrer dans les cellules du fruit.

« Je repousse donc d'une manière absolue cette théorie que l'on a appelée *panspermie atmosphérique*, qui fait dériver les ferments de germes contenus dans l'air : ces germes, je ne les connais pas, et l'on n'a jamais montré leurs parents.

« Mais je tiens à répéter ici, ce que j'ai dit bien souvent, c'est que ma discussion avec M. Pasteur ne porte que sur le mode de génération des ferments, que je fais dériver de l'*intérieur* des organismes, et lui de l'*extérieur*.......

« Je n'admets pas la théorie des germes atmosphériques ; elle peut expliquer la formation des moisissures, mais je ne pense pas qu'elle puisse s'appliquer à la génération des ferments et surtout à celle du ferment alcoolique. »

Ces diverses opinions de chimistes également distingués montrent qu'il y a encore un certain nombre de points douteux dans les phénomènes de la fermentation, qui certainement ne tarderont pas à être éclaircis.

Fermentation putride — Les matières animales et végétales, abandonnées à elles-mêmes dans des conditions convenables d'humidité et de chaleur, se putréfient plus ou moins rapidement, c'est-à-dire qu'elles subissent une décomposition profonde. Il se forme une série de produits qui résultent d'un nouvel ordre de combinaisons entre les éléments de ces substances ; les produits ainsi engendrés, sont toujours moins complexes et plus stables que les combinaisons qui leur ont donné naissance. Les gaz qui se dégagent pendant ce phénomène répandent le plus souvent une odeur infecte.

Le plus généralement, les substances albuminoïdes, abandonnées à l'air humide, se recouvrent à la surface de productions microscopiques, perdent leur cohérence et absorbent l'oxygène de l'air, en même temps qu'elles dégagent de

l'acide carbonique, de l'azote, de l'hydrogène, des hydrogènes carbonés, sulfuré et phosphoré, et du sulfhydrate d'ammoniaque.

La putridité, qui, dans les premiers temps avait augmenté de jour en jour, finit par diminuer et disparaît ensuite peu à peu ; la matière se dessèche alors et se transforme en une masse brune, constituée par des corps humiques, des substances grasses et minérales qui disparaîtront avec le temps, sous l'influence d'une oxydation lente.

D'après les observations de M. Pasteur sur un liquide animal qui se putrifie, l'air apporte dans ce liquide les germes d'organismes inférieurs, bactéries, monades, etc., qui se développent en quantité innombrable en absorbant l'oxygène nécessaire à leur existence, non seulement à l'air ambiant, mais encore au liquide au sein duquel ils vivent. En même temps la surface du liquide se recouvre d'une pellicule de mucédinées, de bactéries, de mucors, espèces très avides d'oxygène, qui empêchent ce gaz de pénétrer dans le liquide. Ce n'est que lorsque tout l'oxygène a disparu qu'il se développe d'autres infusoires microscopiques, les vibrions, qui paraissent n'être qu'un état de transformation supérieure des organismes précédents. Les vibrions vivent, sans absorber d'oxygène libre, aux dépens des substances azotées, et déterminent la fermentation putride. Ils changent les matières albuminoïdes en substances moins complexes, en cellulose insoluble, en corps gras et en gaz putrides. Les mucédinées et les bactéries de la surface comburent activement les produits de ces dédoublements et les transforment en acide carbonique, azote, composés oxygénés de l'azote, etc. ; les organismes de la surface arrêtent donc au passage l'oxygène de l'air qui, en pénétrant au sein du liquide, diminuerait l'activité des microzoaires des couches profondes. La putréfaction peut donc non seulement dédoubler et réduire les matières albuminoïdes, mais encore fournir des corps plus oxygénés qu'elles, sous l'influence des mucédinées et de l'air atmosphérique. Certaines conditions sont nécessaires pour que la fermentation putride ait lieu :

1° La température ne doit être ni trop basse, ni trop élevé : au-dessous de 0° et au-dessus de + 40°, il n'y a plus de décomposition. La température la plus favorable est comprise entre + 15 et + 35° ;

2° Il faut que la matière soit humide ;

3° La présence de l'air est indispensable

4° Enfin, il faut la présence d'un ferment organisé.

Si la matière est soustraite à l'influence de l'une quelconque de ces quatre conditions, la décomposition spontanée ne s'opère plus.

Ptomaïnes et leucomaïnes. — Notre ami, M. le D[r] de Thierry a, dans sa thèse, fait l'historique des ptomaïnes d'une façon très complète ; nous lui céderons donc ici la parole.

« Avant les importantes recherches de Selmi, professeur de médecine légale à l'Université de Bologne et celles plus importantes encore de M. Armand Gautier, professeur à la Faculté de Médecine de Paris, les alcaloïdes d'origine microbienne avaient été entrevus par différents auteurs.

« En 1822, Gaspard et Stick, constataient que les extraits cadavériques injectés sous la peau d'un animal étaient extrêmement toxiques. Plus tard, en

1856 le savant physiologiste danois, Panum (1) eut le mérite d'isoler un poison putréfactif, dont les effets pouvaient être comparés à ceux produits par le venin des serpents ou par le curare. Ce poison n'était ni volatil, ni destructible par la chaleur à 100° ; soluble dans l'eau et dans l'alcool ; très toxique (2), occasionnant une vive inflammation de la muqueuse de l'intestin grêle. Malheureusement pour Panum, il ne considéra pas le composé comme étant de nature albuminoïde, ni de nature alcaloïdique, et ne songea point à l'analyser. Les travaux de Panum furent bientôt suivis de nouvelles recherches. Les Universités de Marburg et de Munich ayant mis au concours « l'étude de l'infection putride et ses causes », Hemmer, Schwenninger, Müller, de Raison, Weidenbaum, Schmitz, Petersen, Schmidt, de Brehm, Weber, Billroth, Fischer, publièrent sur ce sujet, de 1856 à 1869, une série de mémoires qui n'aboutirent pas à des résultats plus précis. S'appuyant sur la théorie de la transmission des mouvements destructifs de Liebig, la plupart de ces savants déclarèrent que le poison de la putréfaction était un produit de nature albuminoïde en voie de décomposition, capable de transmettre aux tissus vivants, le mouvement de destruction dont il était animé.

« En 1860, Calvert (3) mit à pourrir dans des tonneaux à travers lesquels il faisait circuler un courant d'air, une certaine quantité de poissons. Les gaz étaient recueillis dans du chlorure platinique acidulé par de l'acide chlorhydrique ; ils formaient peu à peu dans ce liquide un précipité qui fut analysé. Il contenait : carbone, hydrogène, azote et, chose remarquable, 11 °/₀ de soufre et 68 °/₀ de phosphore. L'expérience ayant paru démontrer à son auteur que dans cette putréfaction il ne se produisait : ni acide sulfhydrique, ni hydrogène phosphoré, Calvert crut pouvoir conclure que pendant la putréfaction, l'azote, le soufre et le phosphore de la matière animal se rencontraient dans les émanations gazeuses putrides à l'état d'alcaloïdes volatils, et non sous forme d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré et phosphoré. Les observations de Calvert étaient en grande partie erronées.

« Contrairement à ce qu'il avançait, M. Gautier avait observé dans une série d'expériences entreprises en collaboration avec M. Etard, que les gaz dégagés par la putréfaction du poisson contenaient de l'hydrogène sulfuré et phosphoré. L'analyse du précipité brut que Calvert obtenait dans la solution de chlorure de platine, ne pouvait donc trancher la question de savoir si, au cours de la putréfaction, il se formait des alcaloïdes volatils sulfurés ou phosphorés, ni même si ce précipité était alcaloïdique.

« En 1868, J. Oser (4) observait que dans la fermentation du sucre pur avec de la levure de bière purifiée, il se faisait un alcaloïde ne préexistant pas dans la levure et par conséquent formé aux dépens des éléments du ferment. Il répondait à la formule $C^{13}H^{20}Az^{4}$. Son chlorhydrate séché dans le vide se présentait

(1) Bibliotek fop Laegen 1856 ; archives de Virchow, tome XXVII, XXVIII et XXIV (1863-1864). Annales de chimie et de physique. 5e série, t. IX, p. 350.

(2) Cinq ou six centigrammes suffisant pour tuer un chien.

(3) Calvert. The chimical news. Août 1860.

(4) Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 295.

sous forme d'une masse feuilletée, blanche, hygroscopique, brunissant à l'air, d'une saveur d'abord brûlante, puis très amère.

« C'est le premier exemple d'un alcaloïde défini, dérivant de la vie d'un ferment.

« La même année en 1868, Bergmann (1) retira de la levure de bière putréfiée, une matière azotée cristalline qu'il étudia en collaboration avec Schmiedeberg (2) et à laquelle ils donnèrent le nom de *sepsine*.

« A la même époque Dupré et Jones Bence avaient remarqué la présence d'une substance alcaloïdique dans toutes les parties (tissus et liquides) du corps de l'homme et des animaux. Pour extraire cette substance, ils traitaient les tissus par de l'acide sulfurique étendu, puis, après neutralisation presque complète de la solution, l'alcaloïde était isolé par l'éther. Sa solution légèrement acide précipitait par l'iode, l'iodure de potassium, l'iodure mercurique, l'acide phosphomolybdique, les chlorures aurique et platinique ; de plus l'addition d'acide sulfurique dans la solution, faisait apparaître une fluorescence bleue semblable à celle produite par le sulfate de quinine. Ce phénomène leur fit donner par analogie, au prétendu alcaloïde qu'ils ne purent isoler, le nom de *chinoïdine animale*.

« En 1869, Sonnenschein et Zülzer, ayant pris différentes macérations provenant de l'Institut anatomique de Berlin, ainsi que des liquides préparés en faisant putréfier dans l'eau et dans un lieu chaud du muscle de la cuisse grossièrement divisé, obtinrent après évaporation de ces liqueurs une masse sirupeuse.

« Cette masse traitée par de l'alcool absolu froid ; l'extrait alcoolique acidifié et agité avec de l'éther ; cet éther, séparé par filtration, donnait un résidu ; ce résidu évaporé à 30° jusqu'à siccité, traité par excès de potasse, était repris par l'éther. La solution éthérée impure souillée de produits bruns ; exhalant une odeur désagréable de putréfaction, présentait une réaction fortement alcaline et laissait déposer par évaporation de fins cristaux microscopiques amygdaloïdes, qui présentaient les réactions suivantes :

Acide phosphomolybdique. . . .	Précipité abondant jaune floconneux.
Chlorure de platine.	Précipité brun jaunâtre.
Chlorure d'or.	Précipité jaunâtre cristallin.
Chlorure mercurique.	Précipité abondant, blanc, cailleboté
Solution d'iode.	Précipité couleur kermès.
Tannin.	Précipité floconneux blanc (3).

« Quelques gouttes d'une solution aqueuse de cette base déposées sur l'œil d'un lapin et d'un chien amena une dilatation des pupilles.

« Injectée dans la veine jugulaire d'un lapin, elle produisit une augmentation des battements du cœur tandis que les mouvements péristaltiques de l'intestin furent complètement abolis chez deux sujets ; et ni les excitations électriques fortes, ni les excitations mécaniques ne parvinrent à produire leur réapparition,

(1) Bergmann. *Le poison putride et l'intoxication putride*. Dorpat 1868.

(2) Bergmann et Schmiedeberg. *Médic. Centralblatt*, 1868, p. 497.

(3) Briéger. *Microbes, ptomaïnes et maladies*. Traduction de Roussy et Winter, 1887.

« En 1871, au cours d'une expertise médico-légale faite par la méthode Otto-Stas, Rörsch et Fassbender, retirèrent du foie, de la rate et des reins, une substance insipide, amorphe, donnant comme la digitaline avec l'acide phosphomolybdique un précipité se colorant en gris par la chaleur et prenant par addition d'ammoniaque une coloration bleue intense. La même année, Schwanert en opérant avec le même procédé sur des intestins, un foie et une rate en pleine putréfaction, (ces viscères provenant du cadavre d'un enfant mort subitement), trouva une substance liquide volatile, d'une odeur spéciale. Il recommença les mêmes recherches sur les organes abdominaux d'un cadavre humain complètement putréfié et obtint une substance huileuse, non solidifiable, légèrement volatile, d'une saveur amère et d'une odeur rappelant celle de la propylamine ; donnant un chloroplatinate cristallisé jaune sale ; avec le chlorure d'or, un précipité jaune clair amorphe, et enfin un précipité blanc cristallin avec le chlorure platinique.

« Toutes ces recherches, extrêmement intéressantes, n'avaient été effectuées que sur des mélanges complexes ou sur des produits impurs mal définis. Il faut aller jusqu'en 1872, époque à laquelle M. Armand Gautier, à la suite d'une série de recherches sur les matières albuminoïdes en général et sur les albumines de l'œuf de poule en particulier, remarquait que ces substances abandonnées à elles-mêmes devenaient en se putréfiant fortement ammoniacales. En même temps il observait avec un de ses élèves, M. Washburn, qu'en distillant des urines normales, généralement acides, il passait dans le récipient un liquide alcalin contenant de la triméthylamine. Cette dernière constatation l'amena à penser que l'alcalinité des liquides putréfiés pouvait ne pas être entièrement attribuable à l'ammoniaque, mais peut-être à des produits résultant du dédoublement régulier des albuminoïdes par la putréfaction. L'expérience a démontré l'exactitude de ces prévisions. M. Gautier a réussi à isoler, en partant de la fibrine du sang, une petite quantité d'alcaloïdes complexes fixes et volatils. Il annonça ce fait important à son cours de la Faculté de médecine de Paris, en même temps qu'il l'insérait dans son *Traité de chimie physiologique*.

« Voici en quels termes, l'auteur raconte cette importante découverte dans le *Journal d'anatomie et de physiologie* du mois de septembre 1881.

« Au cours de mes recherches sur les transformations réciproques des albu-
« minoïdes, je découvris, en 1872, que de la fibrine du sang, abandonnée à la
« putréfaction sous une couche d'eau, après s'être liquéfiée en donnant une grande
« quantité d'albumine, de l'acide butyrique et acétique (substances déjà signa-
« lées, en 1844, par Wurtz), de la leucine, de la tyrosine, de la leucéine, four-
« nissait en même temps une petite quantité d'alcaloïdes fixes et volatils.

« Pour extraire ces dernières substances, j'opérais à cette époque de la façon
« suivante : je coagulais d'abord les sucs putrides après acidulation très légère
« par l'acide sulfurique, je filtrais et traitais la liqueur par un excès de magnésie
« calcinée. Je filtrais encore et distillais. La vapeur d'eau entraînait avec elle
« une grande quantité d'ammoniaque, de la triméthylamine et des bases vola-
« tiles, du phénol, de l'indol, etc.. La liqueur distillée, saturée, exactement
« d'acide chlorhydrique, était évaporée à sec et plusieurs fois reprise par l'al-

« cool absolu. On obtenait ainsi les chlorhydrates des bases organiques vola-
« tiles, à chloroplatinates et chloraurates en partie solubles, qu'on séparait
« ensuite par les méthodes ordinaires.

« La liqueur magnésienne d'où ces bases avaient été enlevées par l'ébullition « étant concentrée presque à sec dans le vide, était mélangée du précipité ma- « gnésien précédemment formé et d'un assez grand excès de sable siliceux. Après « avoir été humectée d'eau, la masse était séchée à 60 degrés, et la poudre sèche « ainsi obtenue, introduite dans l'allonge d'un appareil à déplacement de Payen, « était épuisée par l'éther alcoolique à 56 degrés. Les bases fixes ayant été ainsi « dissoutes par l'éther alcoolique, on évaporait le dissolvant. Le résidu repris « par de l'eau très faiblement acidulée, et la liqueur séchée dans le vide sur de « la chaux abandonnait les sels des bases fixes. »

« C'est par cette méthode que M. Gautier découvrit que la putréfaction des matières protéiques donnait naissance à divers alcalis nouveaux..

« Pendant que ces expériences se poursuivaient à Paris, François Selmi, professeur de médecine légale à l'Université de Bologne, faisait en partant d'un point de départ absolument différent, des observations qui devaient le conduire à des conclusions identiques, et qui vinrent confirmer les importants résultats obtenus par le professeur Gautier.

« En 1870, ayant été chargé d'une expertise médico-légale, il retira par la méthode de Stas, des viscères d'un homme qu'on croyait avoir été empoisonné, un alcaloïde ne présentant aucune des réactions caractéristiques appartenant aux alcaloïdes alors connus ; en 1871, le chimiste italien après une nouvelle expertise arriva au même résultat ; il se demanda alors, si les bases dont il venait de constater la présence, ne s'étaient pas formées dans le cadavre au lieu d'avoir été introduites avant la mort. Partant de cette idée, il communiquait le 25 janvier 1872, à l'Académie des sciences de Bologne, un mémoire intitulé : « *Sui principii alcaloïdi naturali nei visceri onde puo nascere sospetto di alcaloïdi venefici* » tendant à démontrer :

1° Que l'estomac des cadavres de personnes ayant succombé à une mort naturelle, contient des substances composées, qui se comportent comme certains alcaloïdes végétaux, sans pourtant être toxiques.

2° Que les produits ne sont ni de la créatine, ni de la créatinine, ni de la tyrosine ;

3° Que l'on retrouve des produits analogues dans l'alcool, ayant servi à la conservation de pièces anatomiques (1).

« Enfin, en 1874, Selmi affirmait définitivement, après une série d'expériences faites en grand sur des cadavres exhumés après plusieurs mois, qu'il se faisait durant la putréfaction cadavérique de véritables alcalis organiques toxiques, analogues aux alcalis naturels.

« Ces alcaloïdes extraits des cadavres ne provenaient-ils pas de substances végétales restées dans l'estomac ? N'avaient-ils pas été introduits dans ce viscère pendant la vie, sous forme de médicaments ? N'étaient-ils pas des pseudo-al-

(1) Journal d'hygiène, 30 juin 1881. Vol. VI. p. 305.

caloïdes, des amides ? Etaient-ils bien d'origine putride ; autant d'objections posées au professeur de médecine légale, objections auxquelles il répondit dans un nouveau mémoire présenté à la même Académie le 6 décembre 1877, mémoire par lequel il annonçait, qu'il avait obtenu deux alcaloïdes, l'un fixe, l'autre volatil, *en soumettant à la putréfaction de l'albumine pure* mise à l'abri de l'air. Selmi donnait ainsi la confirmation éclatante de la conclusion formulée en 1873 par M. le professeur Gautier à la suite de ses remarquables travaux : « que la fibrine du sang bien lavée et pure de toute matière extrative, fournissait des alcaloïdes à sels cristallisables formellement dérivés des matières albuminoïdes. » Il est donc établi, que M. A. Gautier avait reconnu bien antérieurement à Selmi et annoncé le premier, qu'en se putréfiant les matières protéiques donnaient naissance à une classe d'alcaloïdes nouveaux : les ptomaïnes. Du reste, Selmi lui-même a toujours admis l'antériorité de cette découverte et, dans un mémoire lu par lui le 12 décembre 1878 (1), puis dans une lettre qu'il publiait dans le *Journal d'hygiène*, il reconnaissait que : « La première constatation d'alcaloïde se formant par la putréfaction de l'albumine, avait été faite par M. A. Gautier », et il ajoutait même : « qui à ce moment, n'avait pas semblé cependant y attacher une grande importance. »

« Il se trompait sur ce dernier point, car M. Gautier attachait au contraire à cette découverte, une importance si grande que, ne trouvant pas le temps de poursuivre ces recherches, il les avait indiquées à deux de ses élèves, qui se laissèrent devancer par le professeur Italien. Mais il n'a pas manqué chaque année, de signaler ces faits dans ses cours, et, en 1878, à propos du Congrès international d'hygiène de Paris, il prenait encore à ce sujet la parole (2) pour affirmer que les alcaloïdes de la putréfaction ne se confondaient avec aucun alcaloïde végétal, quoiqu'ils puissent se rapprocher de ceux que l'on extrait des champignons vénéneux. »

(1) Selmi. *Sur la genèse des alacloïdes vénéneux qui se forment dans les cadavres.* Académie de Bologne.

(2) Comptes-rendus du Congrès international d'hygiène de Paris. Tome 1er, p. 266.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME SECOND

PREMIÈRE PARTIE

HISTOIRE DES MÉTAUX ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE I[er]

CLASSIFICATION DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOIDES. — LES SELS

CHAPITRE II

LES MÉTAUX ALCALINS ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Potassium. — Sodium. — Lithium.

LES MÉTAUX ALCALINS

POTASSIUM ET SODIUM

Principaux composés du potassium.

Principaux composés du sodium.

LITHIUM

CHAPITRE III

LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LE MAGNÉSIUM, AVEC LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

BARYUM

Principaux composés du baryum.

STRONTIUM

Principaux composés du strontium.

CALCIUM

Principaux composés du calcium.

MAGNÉSIUM

Principaux composés du magnésium.

CHAPITRE IV

ALUMINIUM. — GLUCINIUM. — ZIRCONIUM

ALUMINIUM

Principaux composés de l'aluminium.

GLUCINIUM

ZIRCONIUM

CHAPITRE V

LES MÉTAUX SPECTROSCOPIQUES

Cœsium. — Rubidium. — Thallium. — Indium. — Gallium.

CŒSIUM ET RUBIDIUM

THALLIUM

INDIUM

GALLIUM

CHAPITRE VI

LES MÉTAUX RARES

CHAPITRE VII

ZINC ET CADMIUM

Principaux composés du zinc.

CADMIUM

CHAPITRE VIII

LE FER ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

FER

Principaux composés du fer.

CHAPITRE IX

MANGANÈSE. — CHROME. — COBALT. — NICKEL. — URANIUM

MANGANÈSE

CHROME

COBALT

NICKEL

URANIUM

CHAPITRE X

ANTIMOINE. — BISMUTH. — ÉTAIN. — TITANE

ANTIMOINE

Principaux composés de l'antimoine.

BISMUTH

ÉTAIN

Principaux composés de l'étain.

TITANE

CHAPITRE XI

VANADIUM. — NIOBIUM. — TANTALE. — MOLYBDÈNE. — TUNGSTÈNE

NIOBIUM ET TANTALE

CHAPITRE XII

PLOMB. — CUIVRE. — MERCURE

PLOMB

Principaux composés du plomb.

CUIVRE

Principaux composés du cuivre.

MERCURE

Principaux composés de l'argent.

CHAPITRE XII

ARGENT. — OR. — MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE

ARGENT

Principaux composés du mercure.

OR

CHAPITRE XIII

VERRERIE ET CÉRAMIQUE

VERRE

CÉRAMIQUE

DEUXIÈME PARTIE

HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE I

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE ET LEURS DÉRIVÉS

CHAPITRE III

L'ALCOOL ORDINAIRE, SES ÉTHERS ET SES DÉRIVÉS. — RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS

CHAPITRE IV

ALCOOLS MONOATOMIQUES, HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Alcools non saturés

ALCOOL MONOATOMIQUES HOMOLOGUES DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE

CAAPITRE V

LES CORPS GRAS ET LEURS DÉRIVÉS

ALCOOLS TRIATOMIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

CHAPITRE VI

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS DIATOMIQUES. — ALCOOLS TÉTRATOMIQUES ET HEXATOMIQUES

ACIDES CORRESPONDANTS AUX ACOOLS DIATOMIQUES

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS

CHAPITRE IX

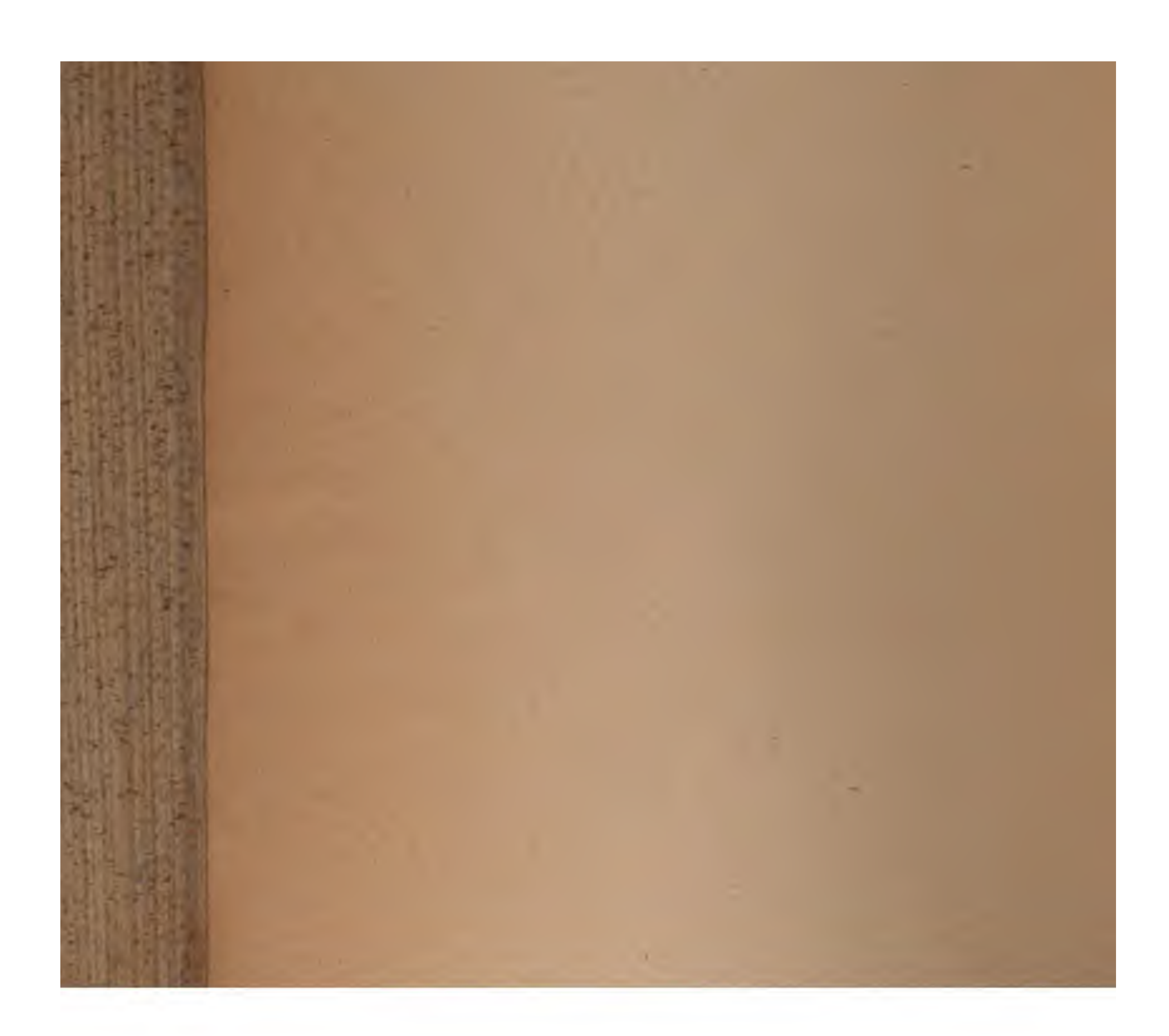
LES PRINCIPAUX ALCALOÏDES

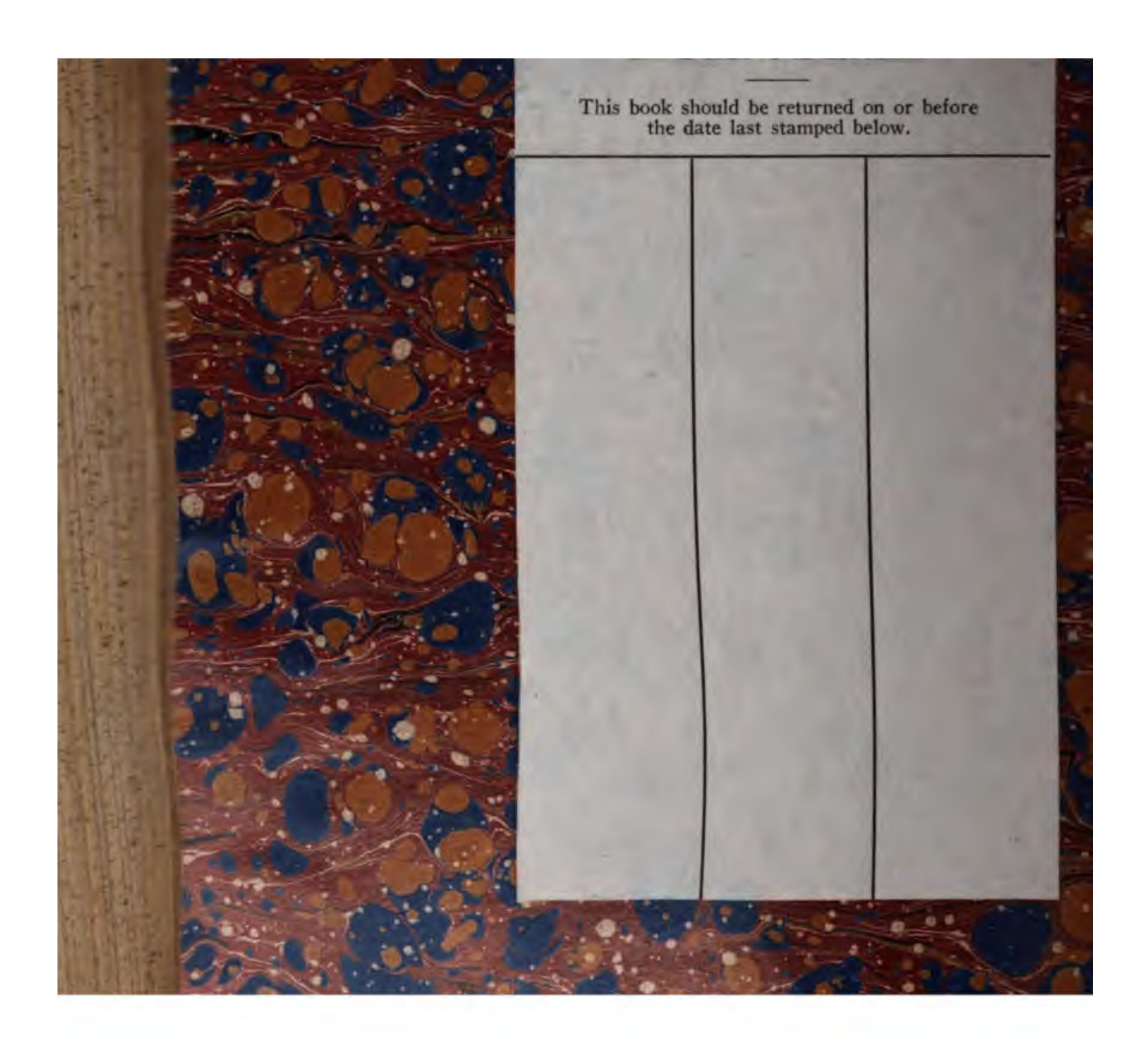
CHAPITRE X

LES FERMENTATIONS

Laval. — Imp. et Stér. E. JAMIN, 41, rue de la Paix.






This book should be returned on or before
the date last stamped below.


114254
65538

